



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

**Estudio estructural y micro-estructural de la influencia
del proceso de nano-estructuración sobre la aleación
 $\text{Al}_x\text{Fe}_{(1-x)}$ ($x = 0,75; 0,5; 0,25$)**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con
mención en Física del Estado Sólido

AUTOR

Ronald David ROCHA CABRERA

ASESOR

Carlos Vladimir LANDAURO SAENZ

Lima, Perú

2017



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Rocha, R. (2017). *Estudio estructural y micro-estructural de la influencia del proceso de nano-estructuración sobre la aleación $Al_xFe(1-x)$ ($x = 0,75; 0,5; 0,25$)*. [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

**Estudio estructural y micro-estructural de la
influencia del proceso de nano-estructuración
sobre la aleación $\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x = 0.75; 0.5; 0.25$)**

Ronald David Rocha Cabrera

Tesis de Maestría

Facultad de Ciencias Físicas

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Lima, Perú

presentada por

Ronald David Rocha Cabrera

Lima, Marzo del 2017

Asesor de Tesis: Dr. Carlos Landauro Sáenz

Miembro del Jurado: Dr. Chachi Rojas Ayala

Presidente del Jurado: Dr. Víctor Peña Rodríguez

Índice general

Resumen	xv
1. Introducción	1
2. Propiedades estructurales y magnéticas de los materiales	5
2.1. Materiales cristalinos	5
2.1.1. Propiedades físicas	9
2.1.2. Propiedades eléctricas	9
2.1.3. Propiedades magnéticas	10
2.2. Materiales cuasicristalinos	10
2.3. Materiales amorfos	10
2.3.1. Propiedades físicas	11
2.4. Materiales nanoestructurados	13
2.4.1. Magnetismo en los materiales nanoestructurados	14
2.5. Sistema Al-Fe	20
3. Síntesis y caracterización	29
3.1. Preparación	29
3.2. Síntesis por horno de arco	31
3.3. Nanoestructuración por molienda mecánica	33
3.4. Técnicas de caracterización	34

3.4.1. Difracción de rayos X	34
3.4.2. Espectroscopia Mössbauer	37
4. Resultados y discusión	41
4.1. Muestras obtenidas por la técnica de horno de arco	41
4.1.1. Aleación $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$	41
4.1.2. Aleación $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$	45
4.1.3. Aleación $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$	50
4.2. Muestras nano-estructuradas	55
4.2.1. Aleación $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ nano-estructurada	55
4.2.2. Aleación $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ nano-estructurada	61
4.2.3. Aleación $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ nano-estructurada	68
4.3. Modelo esquemático de las composiciones $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$, $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ y $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$	74
5. Conclusiones y perspectivas	77
5.1. Conclusiones	77
5.2. Perspectivas	78
Agradecimientos	86

Índice de figuras

2.1. Celda primitiva obtenida a partir de los vectores primitivos a, b, c	6
2.2. Las 14 redes tridimensionales de Bravais con las cuales se pueden construir todas las estructuras cristalinas periódicas. Figura tomada de la referencia [6].	7
2.3. Planos paralelos con diferentes orientaciones, siendo d la distancia interplanar entre estos. Figura tomado de la referencia [6].	8
2.4. Ejes de facil magnetización del hierro con estructura cristalina bcc. Figura tomada de la referencia [26].	9
2.5. Se observa claramente las estructuras ordenadas y desordenadas: (a) El policristal contiene granos dentro de los cuales los átomos están ordenados. (b) No se observa orden a largo alcance sólo presentan orden local.	12
2.6. En la figura esquemática se aprecia tipos de materiales nanoestructurados (0) Nanogranos cristalinos dispersos, (1) Capas de granos cristalinos, con dos tipos de estructuras cristalinas diferentes, ubicados uno encima de otro, (2) Base de un monograno, monodominio magnético o no magnético, en el cual se encuentra depositado una capa de nanogranos cristalinos, (3) Nanogranos cristalinos separados por una delgada capa de zona intersticial. Figura tomada de la referencia [31].	13
2.7. Interacción de los momentos magnéticos por intermedio de los electrones de conducción.	15

2.8. Caso de una nanopartícula de forma esferoidal en donde su respectivo momento magnético interactúa con el momento dipolar generado por los granos vecinos. Imagen tomada de la referencia [15].	16
2.9. Caso de una nanopartícula de forma esferoidal en donde su respectivo momento magnético del monodominio se encuentra fluctuando alrededor de su centro de masa.	18
2.10. Se observa claramente las estructuras cúbicas de cuerpo centrado : (a) Se aprecia al átomo de hierro con poca cantidad de primeros vecinos de aluminio. (b) Se observa al átomo central de hierro con mayor cantidad de primeros vecinos de aluminio.	19
2.11. Diagrama de fase en equilibrio térmico, muestra las fases ordenadas y desordenadas químicamente [42]	21
2.12. Principales estructuras cristalográficas que se encuentran en el diagrama de fase del sistema Fe – Al.	22
2.13. Apreciación del comportamiento paramagnético y comportamiento ferromagnético a partir de los espectros Mössbauer para una concentración alta en aluminio y alta en hierro respectivamente, imagen tomada de la referencia [26, 27].	24
2.14. Momentos magnéticos de los distintos átomos de Fe	26
2.15. Espectros Mössbauer paramagnéticos con similar perfil pero con distinto ancho de línea. Imagen tomada de la referencia [62].	28
3.1. Secuencia esquemática de preparación de muestra por la técnica de horno de arco: a) polvos elementales, b) prensa hidráulica, c) pastillas de aluminio y hierro, d) equipo de horno de arco, e) muestras obtenidas después de la técnica de horno de arco.	32

3.2. Equipo de molienda SPEX 8000 necesario para lograr la nanoestructuración de los elementos reactantes (izquierda). Contenedor de acero inoxidable y billas de acero (derecha).	33
3.3. Difractogramas característicos perteneciente al sistema SiO_2 a temperatura ambiente (a) y a 700°C . (b) Los datos han sido obtenidos con el equipo Bruker D8 Focus del laboratorio de Rayos X de la UNMSM.	35
3.4. Solución gráfica de la ecuación de Williamson-Hall.	37
3.5. Espectros Mössbauer del sistema Fe_2Zr (izquierda), el cual muestra un sexteto producto del campo magnético hiperfino, y del sistema $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (derecha), el cual muestra un doblete asimétrico producto del desdoblamiento cuadrupolar. (Ambas muestras presentan corrimiento isomérico). Imagen tomada de la referencia [26] [31].	40
4.1. Patrón de difracción de rayos X de la aleación $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ preparada en un horno de arco para distintas temperaturas de tratamientos térmicos.	42
4.2. Espectros Mössbauer ajustados por distribución hiperfina magnética y sus respectivas probabilidades hiperfinas, para distintas temperaturas de la aleación $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ preparada por horno de arco.	44
4.3. Patrones de difracción de rayos X de la aleación $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ para diferentes temperaturas de tratamiento térmico.	46
4.4. Espectro Mössbauer de la aleación $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ para diferentes temperaturas de tratamiento térmico.	47
4.5. Esquema de los átomos de Fe en un entorno ordenando químicamente (izquierda) y en otro en un entorno desordenado químicamente (derecha).	48
4.6. Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la aleación $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ tanto sin tratamiento térmico (ST), como a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico indicados en cada panel.	51

4.7. Espectros Mössbauer de la composición $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ obtenidos a diferentes temperaturas de tratamiento térmico indicados en cada panel.	52
4.8. Patrones de difracción de rayos X del proceso de nanoestructuración a diferentes tiempos de molienda de la aleación $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ obtenida por molienda mecánica. . .	56
4.9. Espectros Mössbauer ajustados por distribución hiperfina magnética y sus respectivas probabilidades hiperfinas de la aleación $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$, para distintos tiempos de nano-estructuración por molienda mecánica.	57
4.10. Comportamiento del tamaño de grano de la solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$ rica en hierro (a) y la maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$ con átomos de aluminio reemplazando a algunos átomos de hierro (b).	58
4.11. Dependencia de la variación del área de los sitios magnéticos y corrimiento isomérico (δ) con respecto a diferentes tiempos de molienda.	60
4.12. Patrones de difracción de rayos X del proceso de nanoestructuración a diferentes tiempos de molienda de la composición $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$	61
4.13. Secuencia Mössbauer de la composición $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ sintetizado por molienda mecánica a partir de 600°C	63
4.14. Evolución de la concentración de las fases y de los parámetros hiperfinos durante el proceso de nanoestructuración.	64
4.15. Evolución del tamaño de grano y microtención en función del tiempo de molienda.	66
4.16. Evolución del parámetro de red de la solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$ formada a partir de la composición $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$	67
4.17. Comportamiento estructural de la composición $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ para diferentes tiempos de molienda.	69
4.18. Secuencia Mössbauer de la composición $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ sintetizado por molienda mecánica a partir de 600°C	70
4.19. Evolución de los parámetros hiperfinos correspondiente al intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ y evolución del parámetro de red de la solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$	71

4.20. Evolución del tamaño de grano del intermetalico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ y la solución sólida Fe(Al) rica en aluminio.	72
4.21. Comportamiento de la microtencción para diferentes tiempos de molienda.	73
4.22. Modelo esquemático del sistema Fe – Al a cero horas de molienda mecánica.	74
4.23. Modelo esquemático del sistema Fe – Al a 20 horas de molienda mecánica.	75

Índice de cuadros

2.1. Parámetros de red y tipos de estructura de los sistemas cristalinos. Los parámetros a, b, c son las constantes de red y α, β y γ los ángulos formados entre cada eje.	6
2.2. Distintos tipos de intermetálicos correspondientes al sistema Al-Fe	27
3.1. Cuadro de porcentaje en peso para cada elemento perteneciente a las composiciones $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$, $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ y $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$	30
3.2. En el cuadro se muestra la cantidad de masa para cada elemento en las composiciones $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$, $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ y $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$	31
4.1. Cuadro de los parámetros hiperfinos, campo magnético hiperfino $B_{\text{hf}}(\text{T})$, corrimiento isomérico, $\delta(\text{mm/s})$, y ancho a media altura, $\Gamma(\text{mm/s})$, para distintas temperaturas.	45
4.2. Parámetros hiperfinos: corrimiento isomérico, δ , campo magnético hiperfino, B_{hf} , desdoblamiento cuadrupolar, ΔE_Q , y ancho a media altura, Γ , de la concentración $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ sin tratamiento térmico (ST) como a distintas temperaturas.	49
4.3. Parámetros hiperfinos: corrimiento isomérico, δ , desdoblamiento cuadrupolar, Δ_Q , ancho a media altura, Γ , de la concentración $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ sin tratamiento térmico (ST) y para distintos tratamientos térmicos.	54
4.4. Fases obtenidas para distintos tipos de concentraciones de las aleaciones Fe – Al obtenidas en un horno de arco.	54

-
- 4.5. Parámetros hiperfinos obtenidos desde el ajuste de los espectros Mössbauer a diferentes tiempos de molienda de la composición $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ 59
- 4.6. En el cuadro se puede observar las variables $\langle D_0 \rangle$, A y α con las cuales se puede obtener el tamaño de grano para diferentes tiempos de molienda 60
- 4.7. Parámetros hiperfinos obtenidos a partir del ajuste de los espectros Mössbauer a diferentes tiempos de molienda de la composición $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ nanoestructurada. . . 65
- 4.8. En el cuadro se puede observar las variables $\langle D_0 \rangle$, A y α con las cuales se puede obtener el tamaño de grano para diferentes tiempos de molienda 67
- 4.9. Parámetros hiperfinos obtenidos a partir del ajuste de los espectros Mössbauer a diferentes tiempos de molienda para la composición $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ 73
- 4.10. En el cuadro se puede observar las variables $\langle D_0 \rangle$, A y α con las cuales se puede obtener el tamaño de grano para diferentes tiempos de molienda 74

Resumen

En el presente trabajo se reporta un estudio del orden estructural y microestructural de las aleaciones $\text{Al}_x\text{Fe}_{(1-x)}$ con $x = 0,25; 0,5$ y $0,75$. Primeramente las muestras son sintetizadas por la técnica de horno de arco (HA) y tratadas térmicamente a las temperaturas de $600, 950$ y 1000°C por los tiempos de $48, 290$ y 48 horas respectivamente. Posterior al tratamiento térmico correspondiente a la temperatura de 600°C , las muestras son nanoestructuradas por la técnica de molienda mecánica (MM). La estructura y microestructura de las muestras sintetizadas y nanoestructuradas son estudiados por las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Mössbauer (EM).

Para la aleación $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ a partir de los resultados de DRX y EM para todos los casos de tratamiento térmico se observa una solución sólida ferromagnética. Para 5 horas de nanoestructuración el espectro Mössbauer muestra dos componentes paramagnéticas presentando un espectro en forma de singlete y de doblete. Luego de 10 horas de nanoestructuración por MM se observa la oxidación de la muestra por lo que los patrones DRX y los espectros de EM dan la formación de la fase $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$ con un campo hiperfino de $B_{\text{hf}} = 28,6\text{T}$. En todo este proceso de nanoestructuración la solución sólida, paramagnética, rica en aluminio, sigue manteniendo su presencia. En el caso de las muestras sintetizadas por horno de arco, en la composición $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$, para todas las temperaturas de tratamientos térmicos, se observa la formación del intermetálico FeAl y una solución sólida rica en aluminio $\text{Fe}(\text{Al})$, ambos con un comportamiento magnético del tipo paramagnético, para la temperatura de 1000°C aparece la formación de otra solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$ ferromagnética. Luego de 5 horas de nanoestructuración, el intermetálico FeAl da

paso a la solución sólida Fe(Al) paramagnética, mostrando espectros singlete y doblete, con la aparición de un remanente de hierro con un campo hiperfino de $B_{hf} = 32,9T$, manteniéndose este hasta las 10 horas de síntesis. En el rango de 10 horas hasta las 20 horas de molienda se observa que se mantiene la solución sólida paramagnética en forma de singlete y doblete. Para 15 horas de nanoestructuración se observa la formación de una solución sólida ferromagnética con un campo hiperfino de $B_{hf} = 29,9T$, a 20 horas de nanoestructuración la muestra se oxida por lo que se forma maghemita $Fe_2O_3(Al)$ con un campo hiperfino de $B_{hf} = 29,17T$. Para la composición $Al_{75}Fe_{25}$ los resultados de DRX y EM en las muestras sintetizadas por HA se aprecia la formación del intermetálico $Al_{13}Fe_4$ y la solución sólida Fe(Al) rica en aluminio, ambas paramagnéticas; en el proceso de nanoestructuración se aprecia la disminución del tamaño de grano cristalino, aumentando la coraza de grano no magnética, tanto del intermetálico $Al_{13}Fe_4$ y la solución sólida Fe(Al), ambas paramagnéticas.

En base a los resultados experimentales, se propone un modelo esquemático que explica el cambio de las propiedades estructurales micromagnéticas de las composiciones $Al_xFe_{(1-x)}$ con $x = 0,25; 0,5; 0,75$ durante el proceso de nanoestructuración.

Abstract

In this work, a study of the structural and microstructural order of $\text{Al}_x\text{Fe}_{(1-x)}$ alloys with $x = 0,25; 0,5$ and $0,75$, is presented. First, the samples are synthesized by the arc furnace (HA) technique and heat treated at temperatures of $600, 950$ y 1000°C for $48, 290$ and 48 hours, respectively. After the thermal treatment corresponding to the temperature of 600°C , the samples are nanostructured by the mechanical milling technique (MM). The structure and microstructure of the synthesized and nanostructured samples are studied by the technique of X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy (MS). For the $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ alloy, from the results of XRD and (MS) it is found for all thermal treatment cases, a solid ferromagnetic solution. For the nanostructured samples (5 hours of milling time), the Mössbauer spectro shows two paramagnetic components a singlet and a doublet. After 10 hours of milling the oxidation of the samples is observed, so that the DRX patters and the MS spectra show the formation of the $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$ phase with a hyperfine field of $B_{\text{hf}} = 28,6\text{T}$. During the whole milling process the paramagnetic solid solution, rich in aluminium, continues present. In the case of the samples synthesized by arc furnace, in the $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ composition, for all the thermal treatments, it is observed the formation of FeAl intermetallic and solid solution Fe(Al) rich aluminium. For the temperature of 1000°C appears the formation of an ferromagnetic solid solution Fe(Al). After 5 hours of milling, the FeAl intermetallic phase reduces and a solid paramagnetic Fe(Al) solution appears; which showing is observed as a singlet and doublet in the Mössbauer spectra. In the range of 10 hours to 20 hours of milling it is observed that the solid solution paramagnetic is maintained in the form of singlet and doublet. For 15 hours of milling. The formation of a ferromagnetic solid

solution with a hyperfine field of $B_{\text{hf}} = 29,9\text{T}$ is observed after 20 hours of milling. It is also observed the formation of maghemite $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$ (hyperfine field $B_{\text{hf}} = 29,17\text{T}$). For the composition $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ the results of DRX and MS indicate the formation of the intermetallic $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ and the solid solution $\text{Fe}(\text{Al})$ rich in aluminium, both paramagnetic. During the milling process, a reduction of the crystalline grain size is observed. Based on the experimental results, we propose a schematic model explaining the change in the micro-mechanical structural properties of $\text{Al}_x\text{Fe}_{(1-x)}$ compositions with $x = 0,25; 0,5$ and $0,75$ during the nanostructure process.

Capítulo 1

Introducción

Desde hace varias décadas diversos grupos de investigación han venido estudiando aleaciones metálicas binarias debido a las diversas propiedades estructurales y magnéticas que presentan. Las propiedades físicas de estos materiales son dependientes de la concentración, temperatura y técnica de síntesis. Particularmente, especial atención han llamado las aleaciones con tamaño de grano del orden de los nanómetros debido a su aplicación en la industria médica a causa de la competición entre el momento magnético y el volumen del grano, pudiendo tener además un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente [1].

La mayoría de metales y aleaciones tienen una estructura cristalina donde los átomos, iones o moléculas forman un patrón regular periódico presentando un orden de largo alcance. En estos tipos de materiales se puede aplicar herramientas útiles tales como el teorema de Bloch, zonas de Brillouin y el espacio recíproco para explicar el comportamiento físico del material[2]. En el caso de los cuasicristales, proponer un modelo teórico es algo más complicado debido a su disposición atómica compleja. En estos tipos de estructuras los átomos se presentan de forma ordenada pero no periódica, presentando propiedades físicas nuevas que los diferencia de sus contrapartes cristalinas [3]. Los materiales amorfos son estructuras que carecen de orden estructural de largo alcance, motivo por el cual no se puede aplicar los conceptos de cristalografía para

obtener el tipo de estructura. Las técnicas experimentales empleadas para obtener información estructural de un sistema dado son generalmente difracción de rayos-X, electrones o neutrones. Adicionalmente, se usa la espectroscopia Mössbauer para observar las propiedades magnéticas de los nanogranos cristalinos, así como los distintos tipos de interacciones que pueden tener [4].

Dentro de los diferentes tipos de aleaciones que se pueden obtener empleando distintas técnicas de síntesis, las aleaciones con distintas concentraciones de hierro han llamado la atención debido a las peculiares propiedades magnéticas que presentan. Estos tipos de materiales se caracterizan por tener distintos tipos de comportamiento magnético, en algunos casos pueden ser considerados como paramagnéticos, superparamagnéticos o ferromagnéticos siendo estos últimos magnéticos duros o blandos. Estos últimos se caracterizan por tener una alta magnetización de saturación, bajo campo coercitivo, alta permeabilidad y coeficiente de magnetización cercano a cero [5, 6].

En particular, el sistema Fe – Al conocido por tener una estructura cristalina compleja, ha atraído la atención debido a la variedad de propiedades magnéticas que presenta. Para el caso de las aleaciones con Fe – Al con alto contenido de aluminio, se observan comportamientos paramagnéticos; además, estos materiales son muy utilizados por su razonable bajo costo, baja densidad, buena resistencia a la corrosión a altas temperaturas y buenas propiedades mecánicas. Estas propiedades pueden ser optimizadas cuando el tamaño de grano está en el orden de los nanómetros. En general los materiales Fe – Al presentan un comportamiento paramagnético o superparamagnético, dependiendo de la cantidad de átomos de aluminio en la celda cúbica, del tamaño de grano, además de su morfología [7, 8, 9].

Del punto de vista del potencial uso en la industria, las aleaciones Fe – Al son relevantes por sus peculiares propiedades mecánicas y magnéticas. Particularmente, las aleaciones ricas en Al pueden encontrarse en distintos tipos de intermetálicos, tales como, Al_5Fe_2 , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_2Fe , entre

otros, comportándose de forma paramagética [7] y superparamagnético a altas y bajas temperaturas; respectivamente. En las aleaciones rica en hierro se encuentra el intermetálico Fe_3Al el cual es considerado como ferromagnético para un tamaño de grano del orden de los nanómetros [8]. Dentro de los diferentes tipos de intermetálicos, que diversos grupos de investigación han venido investigando, podemos mencionar el sistema Al_5Fe_2 . Así, M. Kransnowski y colaboradores [9] sintetizaron la aleación $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ empleando aleación mecánica a partir de polvos elementales. Además, la cristalinidad del material mejora luego de realizar a la muestra tratamientos térmicos de 50°C a 720°C con una rampa de subida de 40°Cmin^{-1} [9]. Sin embargo, Enzo y colaboradores [10] obtienen dicha muestra luego de sintetizar por seis horas de aleación mecánica y realizarle tratamiento térmico a 600°C con una rampa de subida de 20°Kmin^{-1} . D.K. Mukhopadhyay y colaboradores obtuvieron la aleación Al – Fe intermetal; mediante un proceso de molienda mecánica durante treinta horas y, posteriormente, sometiendo a las muestras a un tratamiento térmico a 625°C por 324 horas para una mejor cristalización [10].

Dentro del contexto indicado líneas arriba, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de la nanoestructuración sobre las propiedades estructurales y magnéticas del sistema $\text{Al}_x\text{Fe}_{(1-x)}$ con $x = 0,25; 0,5 \text{ y } 0,75$. Para lograr este objetivo los pasos a seguir fueron: **(i)** Síntesis mediante la técnica de horno de arco, **(ii)** encapsulamiento de las muestras en tubo de cuarzo en ambiente de argón para luego tratarlos a las temperaturas de 600, 950 y 1000°C durante los tiempos de 48, 290 y 48 horas, respectivamente, **(iii)** Nanoestructuración por aleación mecánica en un molino vibratorio marca **SPEX 8000** durante 20 horas, **(iv)** Caracterización estructural a temperatura ambiente por medio de difracción de rayos X (DRX) y estudio microestructural de las propiedades magnéticas por medio de espectroscopia Mössbauer (EM).

Esta tesis está organizada como sigue. En el capítulo dos se indican los conceptos fundamentales de cristalografía y magnetismo. Además, se hace una descripción del sistema Al – Fe. En el capítulo tres se habla de la síntesis y caracterización del sistema estudiado. Además, se pre-

senta una breve descripción de las técnicas de caracterización, tales como, difracción de rayos-X y espectroscopia Mössbauer. El capítulo cuatro está dedicado a los resultados y discusión. El capítulo cinco está dedicado a las conclusiones y perspectivas.

Capítulo 2

Propiedades estructurales y magnéticas de los materiales

2.1. Materiales cristalinos

Las fuerzas de atracción y repulsión entre los átomos, iones o moléculas, bajo ciertas condiciones termodinámicas, dan lugar a la formación de estructuras ordenadas periódicamente, llamadas cristales. Estas estructuras presentan un orden de largo alcance (*long-range order*). La forma sencilla de representar un cristal es considerarlo como un conjunto infinito de puntos ordenados de forma homogénea en todo el espacio. Una manera correcta de obtener todo el sistema es realizando las operaciones de traslación y rotación, correspondiendo a una de las 14 redes de Bravais, las cuales pueden ser de orden dos (rotación por 180^0), tres (rotación por 120^0), cuatro (rotación por 90^0) y seis (rotación por 60^0). Una manera esquemática de observar ello es en una de las celdas unitarias, las cuales se forman a partir de los vectores primitivos de la red, como se muestra en la figura 2.1.

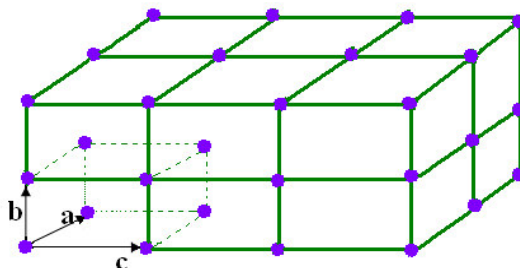


Figura 2.1: Celda primitiva obtenida a partir de los vectores primitivos a, b, c .

Existen siete celdas unitarias, al aplicar sobre estas las operaciones de traslación y de rotación se puede obtener toda la estructura cristalina, los tipos de celdas son : celda cúbica, tetragonal, ortorrómbica, romboédrica (o trigonal), hexagonal, monoclinica y triclínica. (véase el cuadro 2.1)

Cuadro 2.1: Parámetros de red y tipos de estructura de los sistemas cristalinos. Los parámetros a, b, c son las constantes de red y α, β y γ los ángulos formados entre cada eje.

<i>Parametros de celda unidad</i>		Sistema cristalino
$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Triclínico
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Monoclínico
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrómbico
$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Trigonal
$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Hexagonal
$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbica

El parámetro de red cristalino es la distancia repetida entre posiciones equivalentes en el cristal, que puede ser el mismo o diferente en las tres direcciones, tres de estos vectores forman

una celda unitaria la cual puede contener más de un átomo del sistema; el valor del parámetro de red se puede expresar en nanómetros nm o en unidades de Angstroms, Å. Auguste Bravais [6] demostró que existen catorce posibilidades diferentes de asociar átomos, iones o moléculas para formar un cristal; es decir, catorce maneras diferentes de introducir partículas en la celda cristalina tal que ésta no modifique las características de la celda unitaria (véase la figura 2.2).

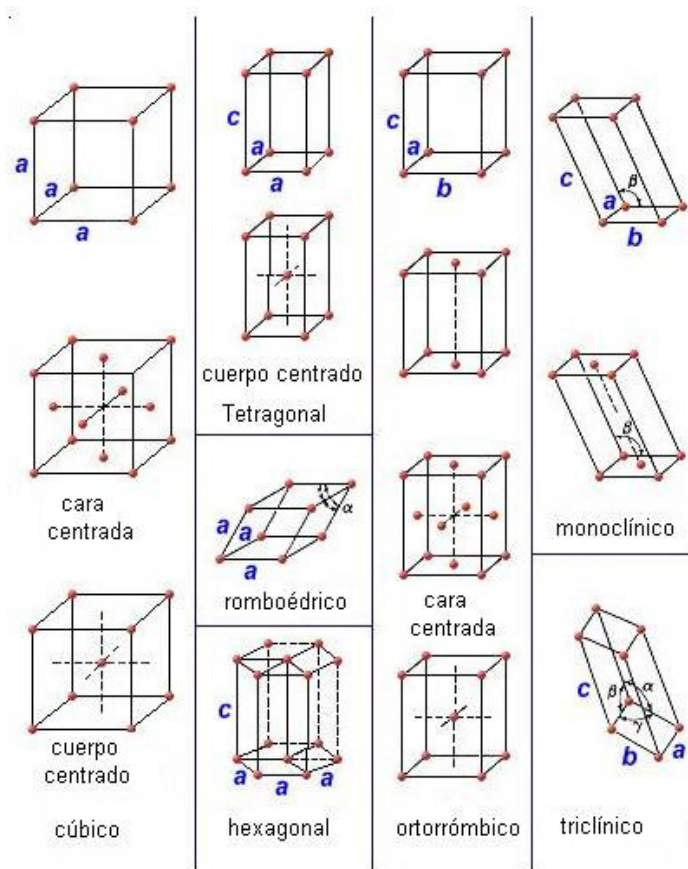


Figura 2.2: Las 14 redes tridimensionales de Bravais con las cuales se pueden construir todas las estructuras cristalinas periódicas. Figura tomada de la referencia [6].

En una estructura cristalina se pueden trazar, en diferentes direcciones, una serie de infinitos planos paralelos y equidistantes entre sí, donde cada uno de estos planos contiene los puntos de

la red [6, 7], (véase la figura 2.3). La posición y orientación de estos planos vienen dadas por las variables h, k, l conocidos como los índices de Miller, los cuales indican así orientaciones cristalográficas que puede tener un material policristalino; a su vez, estas variables están relacionadas con la distancia interplanar y con el parámetro de red de la celda primitiva.

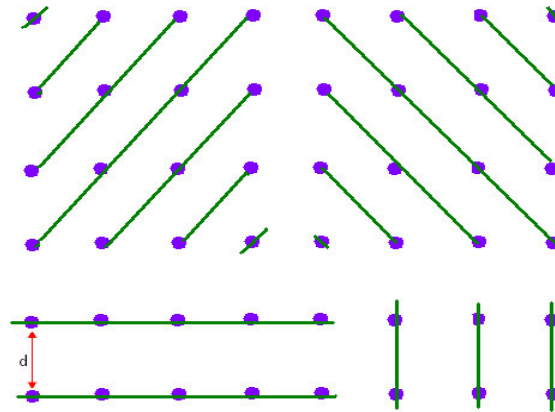


Figura 2.3: Planos paralelos con diferentes orientaciones, siendo d la distancia interplanar entre estos. Figura tomado de la referencia [6].

Conocer las direcciones cristalográficas ayuda a determinar las distintas orientaciones preferenciales ante un agente externo. Un ejemplo puede ser la facilidad con la cual se puede deformar un material en direcciones en las cuales la densidad de átomos es mucho mayor que otras. Otro ejemplo es la dependencia de las propiedades magnéticas respecto a las distintas direcciones cristalográficas (véase la figura 2.4). Así, es más fácil magnetizar hierro en la dirección $[100]$ que en las direcciones $[111]$ o $[110]$, razón por la cual se usan distintas aleaciones en base de este componente orientados en la dirección $[100]$ o en sus equivalentes. En el caso de aleaciones magnéticas que se usan en medios de grabación se debe de estar seguro que los granos cristalinos estén alineados en determinada dirección cristalográfica de manera que los datos almacenados no se borren con facilidad al interactuar con un campo magnético externo.

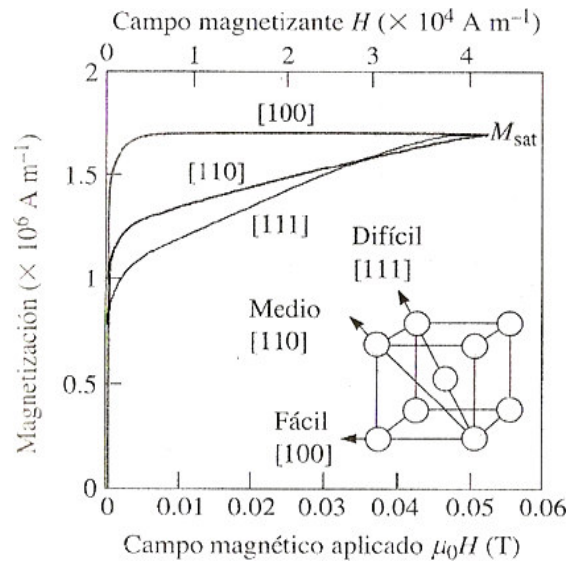


Figura 2.4: Ejes de fácil magnetización del hierro con estructura cristalina bcc. Figura tomada de la referencia [26].

2.1.1. Propiedades físicas

La importancia tecnológica de los sólidos cristalinos está en relación a sus propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, térmicas o magnéticas que son distintivas de la estructura periódica y en base a las cuales se fabrican muchos dispositivos de la vida actual, tales como láser, dispositivos emisores de luz (LED), fotómetros, celdas solares, transistores, chips, sensores de temperatura o humedad. Todas las propiedades mencionadas están relacionadas con la estructura del material y con la distribución de los electrones de valencia de los átomos que forman el cristal. Las propiedades de estos materiales van a depender del tipo de síntesis, la cantidad de defectos o impurezas en el cristal.

2.1.2. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas están relacionadas con el desplazamiento de partículas cargadas tales como iones y electrones. Este desplazamiento normalmente genera la corriente eléctrica, por tal motivo se les conoce como conductores eléctricos los cuales podrían ser metales, semicon-

ductores o aislantes, lo cual depende del valor de la conductividad eléctrica [26, 27].

2.1.3. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas dependen del tipo de estructura cristalina, además, de los átomos que los componen. Se puede aplicar distintos modelos físicos como el de Ising; para diferentes tipos de temperaturas, [28, 29] que nos permiten estudiar las propiedades magnéticas de los distintos tipos de estructuras. Mencionamos las estructuras DO₃ y B₂ del sistema Fe-Al de las cuales una es FCC y la otra cúbica centrada BCC, ferromagnética y paramagnética respectivamente. Así este comportamiento magnético depende del tipo de estructura y del tipo de configuración de átomos de hierro y aluminio en la red [19].

2.2. Materiales cuasicristalinos

Como es sabido existe 14 maneras diferentes de teselar periódicamente todo el espacio cristalino con las estructuras cúbicas, tetragonales, entre otras [21]. En 1984 se descubrió [17] una estructura ordenada llamada cuasicristal la cual no se podía teselar por alguna de estas estructuras pues algunas simetrías de rotación eran prohibidas. Los cuasicristales se presentan como aleaciones binarias, ternarias o cuaternarias; los cuales presentan propiedades físicas que los diferencian de forma clara de los cristales periódicos y los materiales amorfos. Estos materiales aparecen dentro de un rango de concentración muy reducido [25], en comparación con los materiales cristalinos y amorfos [26]. Así una pequeña variación en las concentraciones puede generar un cambio apreciable de la estructura [27].

2.3. Materiales amorfos

Estos tipos de materiales se caracterizan por no tener simetría de rotación y de traslación; solo tienen orden de corto alcance (Short range order, *SRO*). Estos tipos de materiales también se

les considera como *líquidos sobre enfriados*. En estos materiales es imposible aplicar el concepto de redes cristalográficas y celdas cristalinas para poder teselar todo el espacio pues no contienen una estructura cristalina definida (véase la figura 2.5). A causa de esto, estos materiales, tienen diferentes propiedades como buena resistencia a la deformación plástica, alta ductilidad, alta permeabilidad magnética, bajo campo coercitivo, entre otros [31]. Las propiedades físicas de estos materiales van a depender de la técnica que se use para obtenerlos, siendo algunas de estas técnicas *melt spinning*, *vapor quenching*, *sputtering* y mecano-síntesis. Una de las primeras técnicas es *melt spinning* la cual consiste en la solidificación rápida del estado líquido al estado amorfo requiriendo una tasa de enfriamiento del orden de 10^4 a 10^8 K/s [32]. Las aleaciones obtenidas por esta técnica pueden ser fragmentos de lingotes en la composición deseada. La técnica de *vapor quenching* consiste en el congelamiento del vapor para lo cual necesita altas tasas de enfriamiento, en el orden de 10^{10} K/s, reduciendo rápidamente la movilidad atómica del material depositado en un sustrato frío. *Sputtering* también llamado pulverización catódica consiste de un par de electrodos en presencia de un gas inerte (encontrándose el blanco en el cátodo). Se aplica entre ellos una diferencia de potencial alta tal que los electrones arrancados del blanco son depositados en el ánodo formando islas de nucleación hasta que forman una película.

2.3.1. Propiedades físicas

Entre las distintas propiedades físicas que puede tener un material amorfo a temperatura ambiente, resaltamos la propiedad magnética. Para estudiar teóricamente esta propiedad es necesario aplicar los conceptos de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida **RKKY** gracias a esto es posible plantear que la interacción magnética es debido a los electrones de conducción. Experimentalmente el estudio magnético se puede realizar por espectroscopia Mössbauer (EM), a partir del cual se proponen modelos físicos, como se puede apreciar en la siguiente figura 2.7. Entre los distintos tipos de fenómenos magnéticos que se pueden obtener de estos materiales podemos

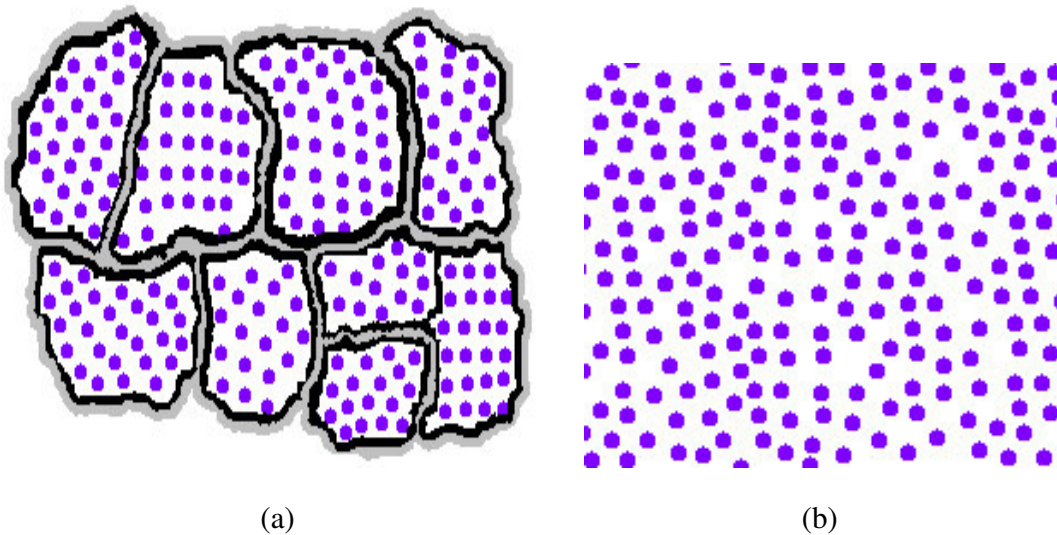


Figura 2.5: Se observa claramente las estructuras ordenadas y desordenadas: (a) El policristal contiene granos dentro de los cuales los átomos están ordenados. (b) No se observa orden a largo alcance sólo presentan orden local.

mencionar el *spin-glasses* o vidrio de spín en el cual los momentos magnéticos se encuentran en estado aleatorio, este fenómeno es posible obtenerlo a temperatura ambiente siempre y cuando la muestra sea sintetizada por molienda mecánica [11]. Al realizar medidas magnéticas mediante la técnica física, conocida como magnetómetro de muestra vibrante, se evidencia que estos materiales pueden tener un campo coercitivo muy bajo, debido a esto son conocidos como **magnéticos blandos** [26, 27]. Estos materiales son fácilmente magnetizados aplicando un campo magnético externo, logrando con eso que los dominios magnéticos se alinien totalmente con el campo externo, alcanzando una magnetización de saturación y un angosto campo coercitivo [15]. El uso de estos materiales está centrado en núcleos para transformadores, motores eléctricos, equipos de comunicación de alta sensibilidad, etc. Otro tipo de materiales magnéticos son los **magnéticos duros** los cuales tienen un alto campo coercitivo. Normalmente los ciclos de histéresis de estos materiales son anchos. Para magnetizar estos materiales se necesita un campo magnético externo muy grande, así para orientar los momentos en la dirección del campo aplicado [15, 30].

Para obtener materiales con excelentes propiedades magnéticas a temperatura ambiente, en este trabajo se usó la técnica mecano-síntesis la cual consiste en lograr la síntesis del material en estado sólido a partir de polvos elementales sin necesidad de hacer un cambio brusco de la temperatura por lo que es posible extender los límites de la solubilidad de los polvos reactantes. Por ello es posible obtener fases metaestables con un alto tiempo de relajación. Esta técnica se caracteriza por tener un costo de producción bajo, lo cual permite la producción en masa de aleación para fines industriales.

2.4. Materiales nanoestructurados

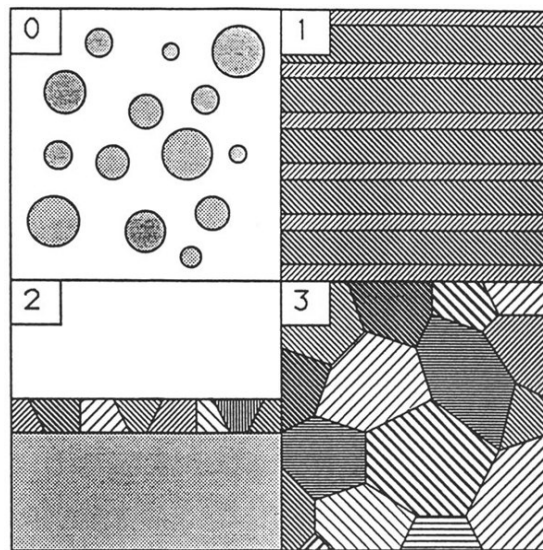


Figura 2.6: En la figura esquemática se aprecia tipos de materiales nanoestructurados (0) Nanogranos cristalinos dispersos, (1) Capas de granos cristalinos, con dos tipos de estructuras cristalinas diferentes, ubicados uno encima de otro, (2) Base de un monograno, monodominio magnético o no magnético, en el cual se encuentra depositado una capa de nanogranos cristalinos, (3) Nanogranos cristalinos separados por una delgada capa de zona intersticial. Figura tomada de la referencia [31].

Desde hace 33 años se ha venido manipulando la materia en una escala pequeña. Sin embargo, en la actualidad se observa casos de materiales nanoestructurados artificialmente sintetizados en escala de longitud de 100 nm. La característica central es que presentan un dominio cristalino con un tamaño de grano que se encuentra alrededor de los 100 nm, con significativa fracción de átomos ubicados en la zona intersticial, además de interacciones entre sus dominios constituyentes, incluso se les puede considerar como cuasi cero dimensionales. Las características físicas de estos materiales pueden ser multicapas, materiales nanoestructurados separados por una matriz metálica, materiales nanocristalinos separados por una interface metálica, ver figura 2.6 [34].

Por ejemplo, en el caso de aleaciones nanocristalinas **FINEMET**, **NANOPERM** y **HIT-PERM**, estas vienen siendo utilizados en aplicaciones tecnológicas debido a sus excelentes propiedades magnéticas blandas. La mejora de las propiedades es debido al fuerte cambio estructural de los elementos de micro - a nanoescala, además, de la ancha zona intersticial de la nanopartícula. La distorsión estructural y la rotura de simetría del límite de grano modifica la naturaleza de las interacciones de intercambio [12]. Además, induce a una anisotropía de superficie y magnetostricción [35].

2.4.1. Magnetismo en los materiales nanoestructurados

Los materiales nanoestructurados son considerados como una nueva generación de materiales, con una característica física intrínseca, el tamaño de grano cristalino. Siendo, además, de gran interés a causa de su límite de grano. Así, la variación del tamaño de grano conduce a propiedades diferentes al de su contraparte sólida (bulk); ese también es el caso de las propiedades magnéticas. Las aleaciones Fe – Al nos dan una rica variedad de propiedades magnéticas que van desde ferromagnetismo, para aleaciones ricas en hierro hasta un comportamiento paramagnético o superparamagnético para aleaciones ricas en Al (elemento no magnético) o para aleaciones con un tamaño de grano que esté en el orden de los nanómetros [11]. Existen diferentes modelos físi-

cos que nos permiten estudiar las propiedades magnéticas de estos sistemas siendo uno de estos la interacción **RKKY**, el cual considera la interacción entre granos magnéticos a causa de los electrones de conducción. Entre los distintos eventos físicos que se pueden dar a conocer, esta interacción es aplicable para el entendimiento de la magneto-resistencia gigante de materiales granulares. La interacción **RKKY** describe que la interacción de los momentos magnéticos de los dominios magnéticos es debido a los electrones libres por lo que son espín-dependientes. El modelo es frecuentemente usado para describir las interacciones entre los momentos magnéticos, causado por los electrones no apareados del orbital 3d, en una matrix amorfa de espines [12, 13], vease la figura 2.7.

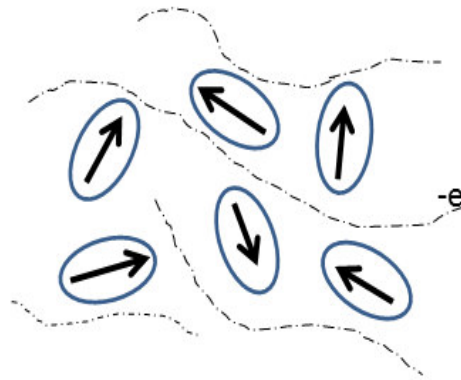


Figura 2.7: Interacción de los momentos magnéticos por intermedio de los electrones de conducción.

Otro aspecto importante es considerar los efectos de superficie en la nanopartícula cristalina. Así se pueden observar comportamientos paramagnéticos o ferromagnéticos, ambos dependientes de la cantidad de átomos magnéticos en la superficie. Los efectos de superficie son mayores cuando el tamaño de la nanopartícula es más pequeño, de orden de $\sim 5\text{nm}$. En este caso la nanopartícula es considerada como un monodominio con espines orientados en la dirección del

campo, obteniéndose así una relajación coherente [14]. Cuando el tamaño de la partícula es muy pequeño, se considera que el 50 % de los átomos están en la superficie. Para poder analizar dichos efectos se proponen distintas formas de nanopartículas, la primera es el de considerar una estructura cúbica simple [12], la segunda es considerarla como una forma esférica en donde el modelo apropiado para estudiar este sistema es el de Dirac-Heisenberg el cual incluye los efectos de anisotropía superficial y de volumen [15, 16].

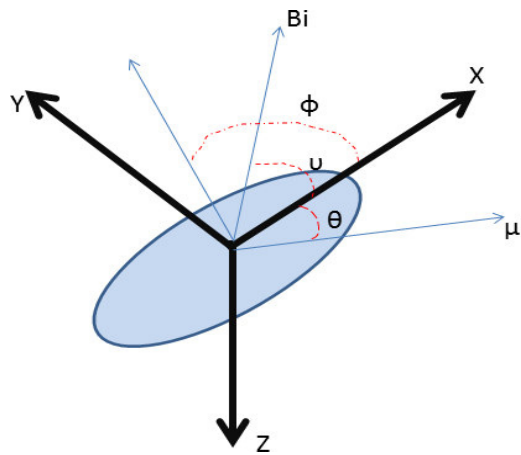


Figura 2.8: Caso de una nanopartícula de forma esferoidal en donde su respectivo momento magnético interactúa con el momento dipolar generado por los granos vecinos. Imagen tomada de la referencia [15].

Los sólidos granulares pueden ser aislantes o conductores eléctricos, cristalinos o amorfos y pueden tener fases complejas para distintos materiales. Ejemplo de ello son las nanopartículas de Ni, Co y Fe inmersos en una matrix de Cu o nanopartículas de Fe inmersas en Ag [21]. En estos materiales podemos considerar el modelo de Mørup-Tronc [22] para poder analizar el cambio del momento magnético en un volumen respectivo. Por ejemplo, consideremos un momento magnético μ_i , volumen V y su respectiva anisotropía K [15], también consideramos un campo dipolar debido a las partículas vecinas B_i ; que forma un ángulo v con la dirección

de fácil magnetización, la cual define la dirección x . Sea ϕ el ángulo entre la proyección del momento magnético en el plano xy y el eje x , y sea θ el ángulo entre la magnetización μ y la dirección de fácil magnetización. Proponemos que la energía magnética es la suma de la energía de anisotropía y la energía de interacción con el campo dipolar de los granos vecinos (ver figura 2.8); es decir,

$$\frac{E}{K_B T} = -\alpha \cos^2 \theta - \beta (\sin \theta \cos \phi \sin v + \cos v \cos \theta) \quad (2.1)$$

Siendo $\alpha = \frac{KV}{K_B T}$ y $\beta = \frac{\mu B_i}{K_B T}$. Consideremos un caso en que ϕ es cero grados, entonces la expresión de la ecuación sería:

$$\frac{E}{K_B T} = -\alpha \cos^2 \theta - \beta \cos(\theta - v) \quad (2.2)$$

El considerar la nanopartícula de forma esferoidal y el tamaño de grano del orden de los nanómetros $\sim 10\text{nm}$ da las condiciones para obtener un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Además, tendríamos que considerar que el comportamiento magnético depende del tiempo de medida debido a que el momento magnético se encuentra fluctuando entre 0° y 180° superando la energía de volumen que tiene la nanopartícula. Por tal motivo es de suma importancia que el tamaño de la nanopartícula sea del orden de los nanómetros, para que no se pierda demasiada energía debido a la fluctuación del momento magnético. El fenómeno de fluctuación del momento magnético es observado en el sistema Fe-Al para concentraciones de 30.4 at. % Al, donde se observa un comportamiento no magnético a temperatura ambiente presentándose el espectro Mössbauer en forma de singlete o doblete [23], tal como se puede ver en la siguiente figura 2.9. La espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe nos permite conocer el tipo de comportamiento magnético que puede tener el material a partir de la cantidad de primeros vecinos magnéticos que tiene el átomo de hierro, ya que la polarización de los electrones de coraza, que están más cerca al núcleo, puede variar si presenta un primer vecino distinto del átomo de hierro. Consideremos una aleación binaria Fe – X donde el átomo del elemento X

puede reemplazar cualquier átomo de hierro tanto en los primeros y segundos vecinos; además, consideremos que en la celda cristalina puede existir mayor cantidad de átomos de hierro que de átomos del tipo X, debido a esto podemos decir si el grano se comporta magnéticamente como un ferromagnético o paramagnético. El análisis del campo magnético hiperfino a partir de los primeros y segundos vecinos de átomos de hierro lo expresamos de la siguiente manera [17]:

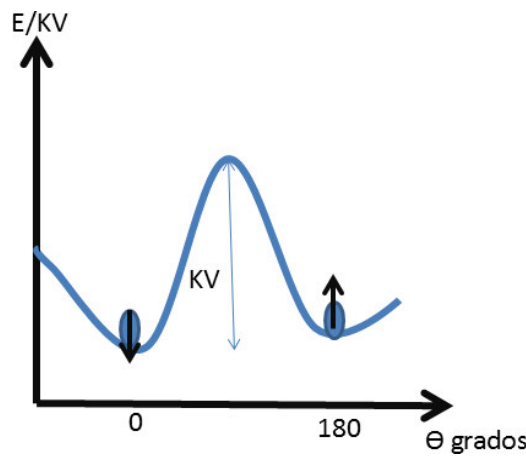


Figura 2.9: Caso de una nanopartícula de forma esferoidal en donde su respectivo momento magnético del monodominio se encuentra fluctuando alrededor de su centro de masa.

$$B_{(m,n)} = B_{(0,0)} + m\Delta B_1 + n\Delta B_2 \quad (2.3)$$

Donde $B_{(0,0)}$ denota el valor del campo magnético hiperfino del ^{57}Fe cuando es rodeado por sólo átomos de Fe, m y n son los números de átomos diferentes de hierro en los primeros y segundos vecinos, ΔB_1 y ΔB_2 son los cambios del campo magnético hiperfino causado por los átomos distintos al átomo de hierro. Esta ecuación está bastante relacionada con la probabilidad de tener átomos distintos al átomo de hierro en los primeros y segundos vecinos de la celda

cristalina, y esta dada por [18] :

$$P_{(m,n)} = \frac{Z_1!Z_2!}{m!(Z_1 - m)!n!(Z_2 - n)!} x^{m+n} (1 - x)^{Z_1+Z_2-m-n} \quad (2.4)$$

Donde Z_1 y Z_2 representa los primeros y segundos vecinos del átomo de hierro, m y n representan la cantidad de átomos distintos al hierro en los primeros y segundos vecinos [17, 18, 19, 20], ver figura 2.10.

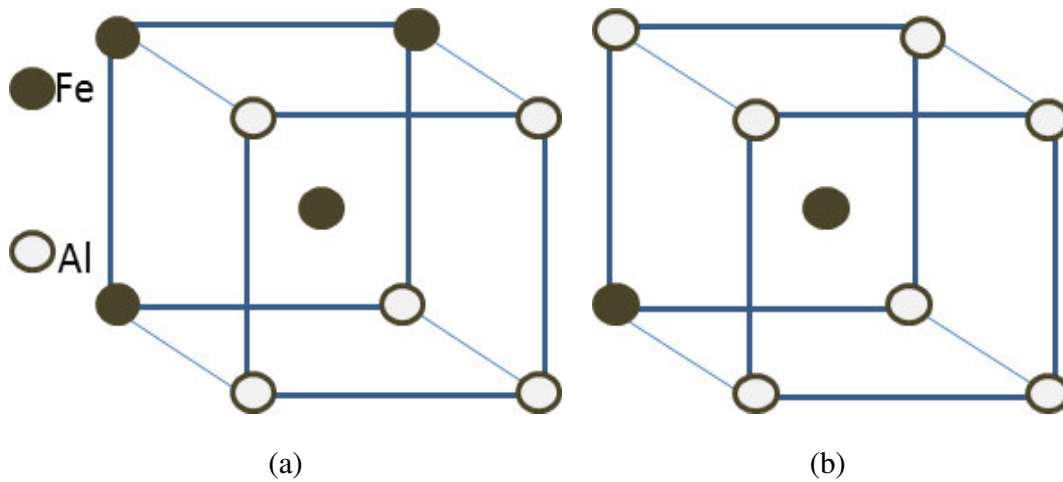


Figura 2.10: Se observa claramente las estructuras cúbicas de cuerpo centrado : (a) Se aprecia al átomo de hierro con poca cantidad de primeros vecinos de aluminio. (b) Se observa al átomo central de hierro con mayor cantidad de primeros vecinos de aluminio.

A partir de la figura 2.10 observamos al átomo de hierro con átomos diferentes como primeros vecinos, se infiere que los granos que están compuestos por la estructura cristalina del tipo (a) presentan un comportamiento ferromagnético, mientras que los granos que están formados por los cristales del tipo (b) presentan un comportamiento paramagnético o superparamagnético. Debemos tener en cuenta que estos comportamientos dependen fuertemente del tamaño de grano [19, 23, 24].

En aleaciones Fe – Al también se ha realizado análisis de estructura electrónica [11], siendo investigado por muchos métodos y en varias aproximaciones [26]. La tendencia de enlace

químico y la estabilidad de fase del metal, en el caso de aleaciones de metales de transición y aluminio, para una determinada composición estequiométrica, han venido siendo investigados por el método de ondas planas. También se ha realizado una investigación mucha más rigurosa en el que mencionamos estructura de banda y densidad de estados. Otros estudios usando la linealización argumentada por el método orbital tipo-Slater reportan las energías de equilibrio de muchas aleaciones de aluminio [25].

2.5. Sistema Al-Fe

Las aleaciones intermetálicas Al – Fe han sido ampliamente estudiados debido a su compleja estructura cristalina y a la controversia si ocurre la formación de la estructura cuasicristalina para altas concentraciones de aluminio. Estos materiales se caracterizan por tener alta temperatura de endurecimiento y alta resistencia a la corrosión motivo por el cual son considerados como la nueva generación de materiales [36, 37]. Las aleaciones Al – Fe son de gran interés tecnológico debido a su buena combinación de propiedades mecánicas y magnéticas [38, 39]. Diferentes autores han venido estudiando el diagrama de fase tanto teóricamente como experimentalmente [40]. Para concentraciones ricas en aluminio se aprecia una variedad de aleaciones intermetálicas como FeAl_2 , FeAl_3 , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, entre otros [41]. Sin embargo, para altas concentraciones de Fe las aleaciones formadas son Fe_3Al y FeAl en los cuales debido a las posiciones de los átomos y la cantidad de átomos magnéticos cercanos al átomo de hierro los hace tener gran influencia en las propiedades magnéticas [39].

Todas las propiedades mencionadas de este sistema son de gran importancia tecnológica, por tal motivo son estudiados por más de una década. Muchas investigaciones principalmente electrónicas y magnéticas, han permitido entender el enlace químico, la formación de aglomerados, la superficie y la estabilidad de la fase [38, 39, 40]. El comportamiento magnético es una de las características más prominentes de la aleación rica en Fe. Una de sus propiedades es la facilidad

con la que se somete a la transición de orde-desorden estructural y configuracional, este cambio se refleja rápidamente en el cambio del comportamiento magnético del material [19]. Los distintos tipos de estructuras que se pueden formar para diferentes concentraciones y temperaturas en el diagrama de fase, que se ve en la figura 2.11, está relacionado con los distintos tipos de comportamientos magnéticos que pueden tener los intermetálicos.

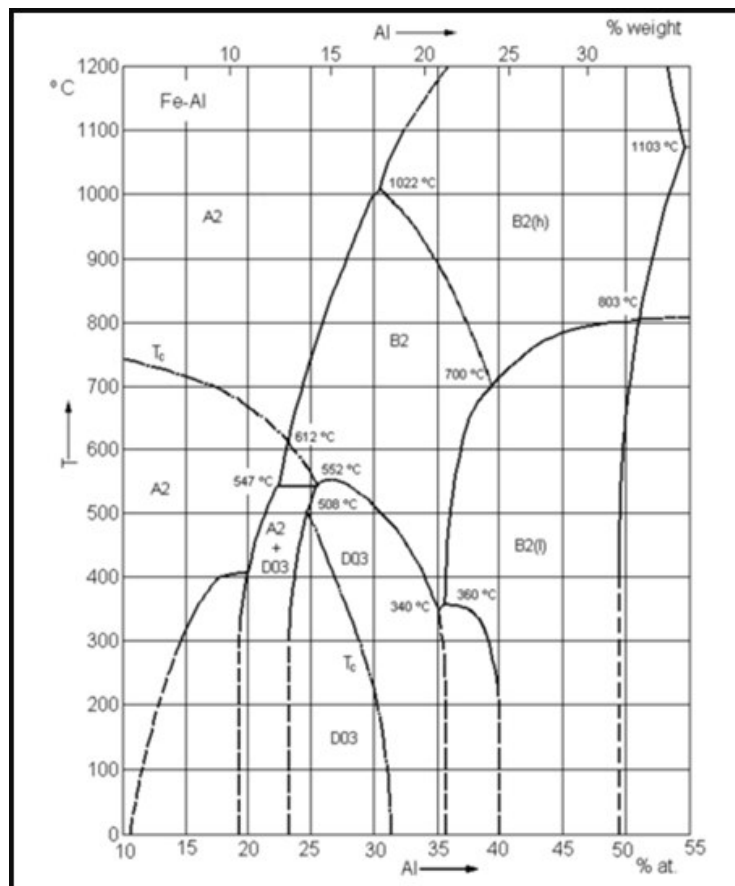


Figura 2.11: Diagrama de fase en equilibrio térmico, muestra las fases ordenadas y desordenadas químicamente [42] .

En la figura 2.11 se observa tres principales estructuras: la ordenada **D03** y **B2** y la desordenada **A2**. Debido a las distinta configuración estructural y configuracional, por está razón este

sistema es ampliamente estudiado, planteándose distintos tipos de teorías e hipótesis del magnetismo fundamental. La estructura **A2** es una solución sólida y por lo tanto los átomos de Fe y Al son distribuidos aleatoriamente en la posición cristalográfica de la estructura bcc. La estructura **B2** es del tipo CsCl que aparece para una composición estequiométrica $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ donde los átomos de Fe ocupan los vértices, (posiciones A), y los átomos de aluminio en el centro del cubo. La estructura DO3 consiste de cuatro fases cúbicas centradas, interpenetradas. Esta estructura aparece para la composición estequiométrica $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$ donde los átomos de Fe ocupan las posiciones no equivalentes A, B y C y los átomos de Al ocupan las posiciones D, ver figura 2.12.

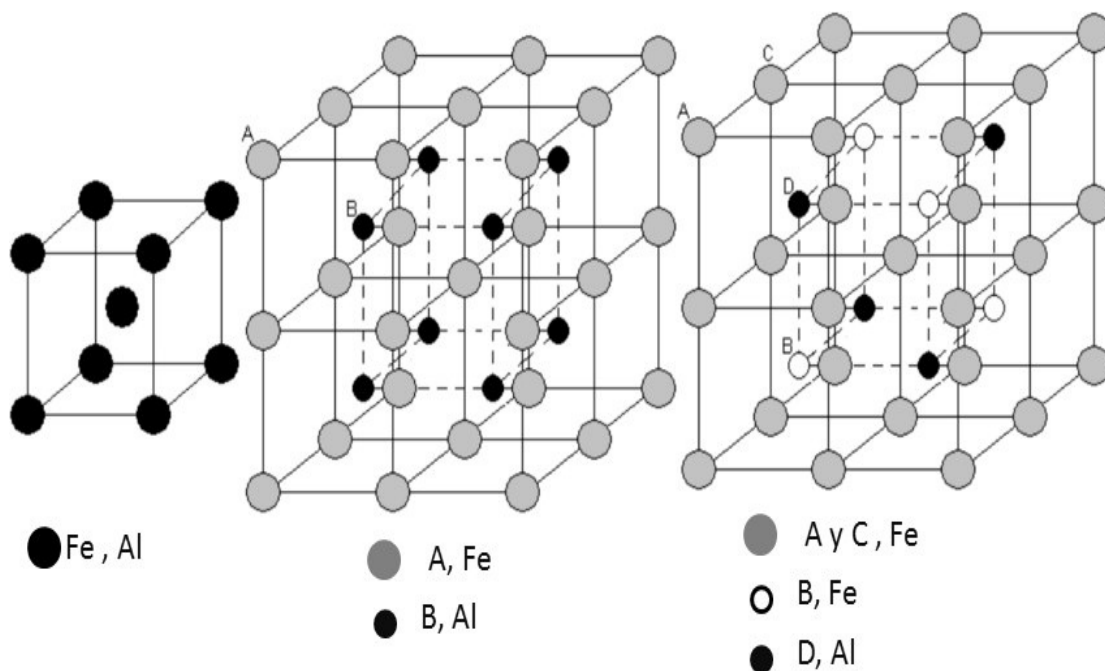


Figura 2.12: Principales estructuras cristalógicas que se encuentran en el diagrama de fase del sistema Fe – Al.

El tipo de estructura DO3 aparece para concentraciones bajas de Al. Para estas concentraciones es posible observar dos tipos de estructuras dependiendo del rango de temperatura a la

que se analice [43, 44]. Sin embargo, Jadish y colaboradores encontraron al intermetálico al realizarle un tratamiento térmico a 800°C por 72 horas, manteniendo su estructura y propiedades magnéticas después de nanoestructurarlo por aleación mecánica [45]. El intermetálico FeAl es encontrado para concentraciones de 50 % at. de Al presentando una estructura cúbica **B2**. Ese intermetálico también ha sido encontrado por otros autores en el que mencionamos a Brajpuriya y colaboradores [46] Quienes obtuvieron esta fase luego de sintetizar la composición $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x=0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6$) por el método de horno de arco y tratando las muestras térmicamente a 600°C por 120h. El autor a partir de las medidas de difracción de rayos -X y espectroscopía Mössbauer, demuestra que los anchos del pico de difracción aumentan conforme va aumentando la concentración de Al. A. Hanc [47] encuentra el intermetálico de estructura B2 en muestras de composición nominal $\text{Fe}_{62}\text{Al}_{38}$ y $\text{Fe}_{55}\text{Al}_{45}$ preparados por **melting spinel** y tratando las muestras térmicamente a 1000°C por 48 horas. Cardilini y colaboradores encuentran al intermetálico a partir de polvos elementales aleados por aleación mecánica y recristalizado por 430°C por 2 horas [48]. Krasnowski y colaboradores [49] encuentran al intermetalico AlFe para una composición de $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{65}$ a partir de polvos elementales sintetizados por aleación mecánica. Otro intermetálico a analizar es el Al_5Fe_2 . Muchos autores muestran la formación de este intermetálico Al_5Fe_2 para muestras sintetizadas por aleación mecánica. Para una composición de 80 % de Al, Krasnowski y colaboradores [49] muestran que la fase Al_5Fe_2 es un precursor de $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ donde al realizarle un tratamiento térmico a 650°C encuentran una mistura del intermetálico y un remanente de Al. Cardilini encuentra al intermetálico para la composición de $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ por AM y tratando las muestras térmicamente a 400°C . Zjlicic [50] obtiene este intermetalico después de realizarle un tratamiento térmico a las muestras a 950°C por 290 horas para un porcentaje de 72.7 % Al. Este intermetálico es aproximadamente similar a la muestra Al_2Fe que se encuentra entre la estructura Al_5Fe_2 y la estructura cúbica B2 [51].

La aleación mecánica es una excelente técnica para poder realizar el estudio sistemático del sistema Fe – Al para concentraciones arriba de 50 % at Al. Sabemos que las propiedades magnéticas de los materiales nanocristalinos son mucho mejores que los de los materiales con tamaño de

grano del orden de micrómetros [32].

Los diferentes tipos de estructura cristalina que se pueden observar en el sistema Fe – Al son ampliamente estudiados; en particular, el papel que cumple la estructura de estos materiales sobre su comportamiento magnético [52, 53]. Los cálculos teóricos computacionales para obtener las propiedades electrónicas y magnéticas se hace menos laborioso en el caso que se tenga un solo átomo magnético en la estructura cúbica [41]. Diferentes resultados han demostrado que a temperatura ambiente el momento magnético del sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ decrete fuertemente con el aumento de Al. En la figura 2.13 se muestra este comportamiento por medio de espectroscopia Mössbauer.

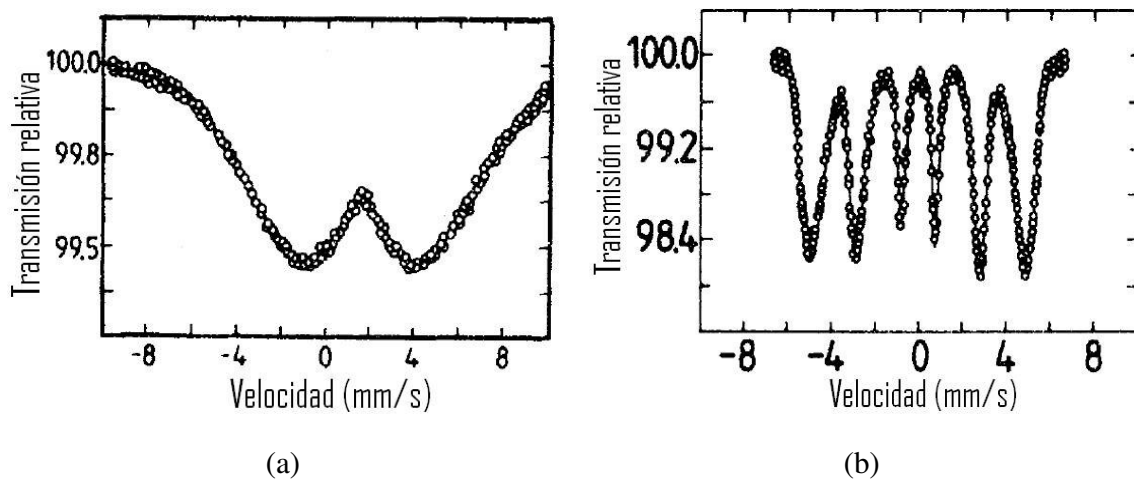


Figura 2.13: Apreciación del comportamiento paramagnético y comportamiento ferromagnético a partir de los espectros Mössbauer para una concentración alta en aluminio y alta en hierro respectivamente, imagen tomada de la referencia [26, 27].

En figura 2.13 (a) se aprecia la componente paramagnética en forma de doblete con átomos de Fe rodeados en mucha mayor cantidad por átomos de aluminio como primeros y segundos vecinos. Otra forma de observar el comportamiento paramagnético en el espectro Mössbauer es la forma singlete en el cual el átomo de hierro si esta completamente rodeado por átomo de aluminio [93]. En la parte (b) de la figura 2.13 se observa que el átomo de hierro se encuentra con

mucho mayor cantidad de átomos de hierro como primeros y segundos vecinos, por tal motivo aparece la presencia de seis picos, correspondiente a un material ferromagnético. La anchura de este espectro nos dice que existen distintas celdas primitivas con distintos vecinos de átomos de hierro tanto en los primeros y segundos vecinos, siendo estos en mayor cantidad que los átomos de aluminio en cada celda cristalina. El análisis para estos espectros están a la par con los obtenidos por Rodríguez y Schmool [39, 54], donde los autores muestran por medidas Mössbauer a temperatura ambiente la transición de fase magnética cuando se adiciona porcentaje en masa de Al a temperatura ambiente, llegando a obtener un campo magnético hiperfino cercano a cero para concentraciones mayores a 0.325 ($x \geq 0.325$). Para concentraciones altas en aluminio se obtiene el intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ donde es posible obtenerlo por otras técnicas de síntesis entre ellas la **solidificación rápida** seguidas por tratamientos térmicos respectivos [55, 56]. El espectro Mössbauer correspondiente a este intermetálico es un doblete [57]. Entre los intermetálicos que aparecen para concentraciones ricas en Al, el sistema $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ se caracteriza por tener un comportamiento paramagnético. Mohammed y colaboradores [55] obtuvieron por fusión bajo una atmósfera de argón, luego secuencialmente lo tratan a 1223K por 400 horas y a 853K por 24 horas, seguido de un enfriamiento lento a temperatura de ambiente. El espectro Mössbauer de la muestra obtenida fue ajustada por tres dobletes cuadrupolares, debido a los átomos de Fe con cinco sitios no equivalentes cristalográficamente. El espectro Mössbauer de la muestra obtenida fue ajustada por tres dobletes cuadrupolares, debido a los átomos de Fe con cinco sitios no equivalentes cristalográficamente.

Entre los distintos tipos de intermetálicos que existen en este sistema podemos mencionar al FeAl, el cual se caracteriza por ser resistente a ambiente hostiles una excelente resistencia a la corrosión y baja oxidación a elevadas temperaturas. Estas aleaciones se les ha venido preparando por aleación mecánica para una concentración de Fe %50 at Al [58]. Para este caso S.C. Deevi y colaboradores muestran la apreciable formación de una solución sólida desordenada Fe(Al) para tres horas de molienda mecánica, para mayores tiempos se observa la disminución total del pico característico correspondiente al Al para dar paso al intermetálico FeAl con estructura B2

[58]. Con respecto a sus datos obtenidos por espectroscopia Mössbauer no fue posible observar una contribución hiperfina puramente de la estructura B2 pues también se observa la fase paramagnética propia de la solución sólida Fe(Al). Wertheim y colaboradores [59] obtuvieron el intermetálico al prepararlo por **induction melting** y encapsularlo en una atmosfera de argón realizarle inicialmente un tratamiento térmico de 1000°C por 4 horas, y posteriormente por una semana a una temperatura de 800°C , secuencialmente realizaron un tratamiento térmico a 600°C por 48 horas. El espectro Mössbauer del intermetálico FeAl obtenido consiste de un singlete de forma lorentziana lo cual indica que presenta una alta simetría cúbica, el ancho del campo hiperfino del espectro lo atribuye a las imperfecciones de la red, por ejemplo vacancias. Al bajarle la temperatura a 4.2K el espectro Mössbauer muestra la presencia de la fase FeAl y además de picos satélites de baja intensidad, esta fase se caracteriza por tener los átomos de Al como primeros vecinos y los átomos de Fe como segundos vecinos.

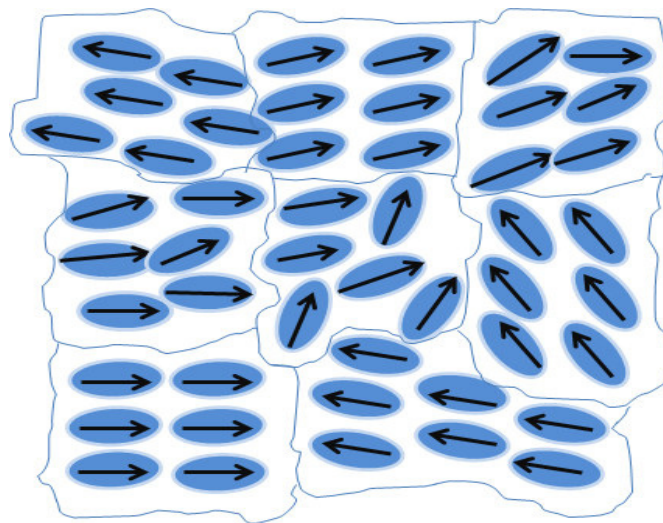


Figura 2.14: Momentos magnéticos de los distintos átomos de Fe .

El intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ también fue obtenido por R.S. Preston y colaboradores [60] al sintetizar por fusión bajo una atmosfera de argón, para concentraciones ricas en Al, y realizarle

un tratamiento térmico por 6 días a 540°C . Para el ajuste Mössbauer también el autor uso tres dobletes cuadrupolares a pesar de tener cinco posiciones de Fe con distintos entornos. Otro tipo de intermetálico es el Fe_3Al . Este material se caracteriza por comportarse ferromagnéticamente. Existe distintas técnicas para sintetizar este tipo de muestras, una de ellas es el fundido en una atmósfera de argón varias veces para obtener una muestra homogénea. D. Bandyopadhyay y colaboradores [61] al fundir al sistema Fe – Al, para concentraciones ricas en hierro, obtuvieron la estructura DO_3 , la cual se caracteriza por tener un alto grado de orden químico [20]. Luego lo trataron térmicamente a 1000°C por 168 horas con el fin de remover los átomos constituyentes y obtener una muestra homogénea. A partir de los espectros Mössbauer concluyeron que existen cinco celdas cúbicas con distinto desorden configuracional. Los granos que están formados por estos tipos de estructuras tienen un momento magnético, por lo que en un sistema granular existe distintos momentos magnéticos ordenados aleatoriamente, ver figura 2.14.

Cuadro 2.2: Distintos tipos de intermetálicos correspondientes al sistema Al-Fe

Sistema	Fórmula química	Grupo espacial	Estructura cristalina	parámetros de red (Å)
Al-Fe	Fe_3Al	F m-3 m	cúbica FCC	$a = b = c = 5.791$
	FeAl	P m-3 m	cúbica FCC	$a = b = c = 2.908$
	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	Cmcm	monoclínica	$a = 15.49, b = 8.078, c = 12.47$
	Al_5Fe_2	Cmcm	ortorrombica	$a = 7.67, b = 6.40, c = 4.20$

En el siguiente cuadro siguiente se puede observar los distintos tipos de intermetálicos que se forman para distintos tipos de concentraciones y tratamientos (véase el cuadro 2.2). Para el estudio paramagnético a partir del espectro Mössbauer diversos autores han tratado de ajustar estos espectros a partir de dos lorentziana simétricas o también ajustar estos espectros con dos dobletes con similar corrimiento isomérico debido a sus estructuras similares que corresponden

a átomos de Fe con primeros vecinos de átomos de Al, el cual corresponden a comportamientos paramagnéticos. Los espectros correspondientes a estos sistemas ricos en aluminio son ajustados con una distribución cuadrupolar, podemos mencionar el caso de Dunlap y colaboradores [62] el cual ajusta con una distribución cuadrupolar una muestra cristalina con desorden configuracional correspondiente al sistema Fe – Al con alta concentración de aluminio.

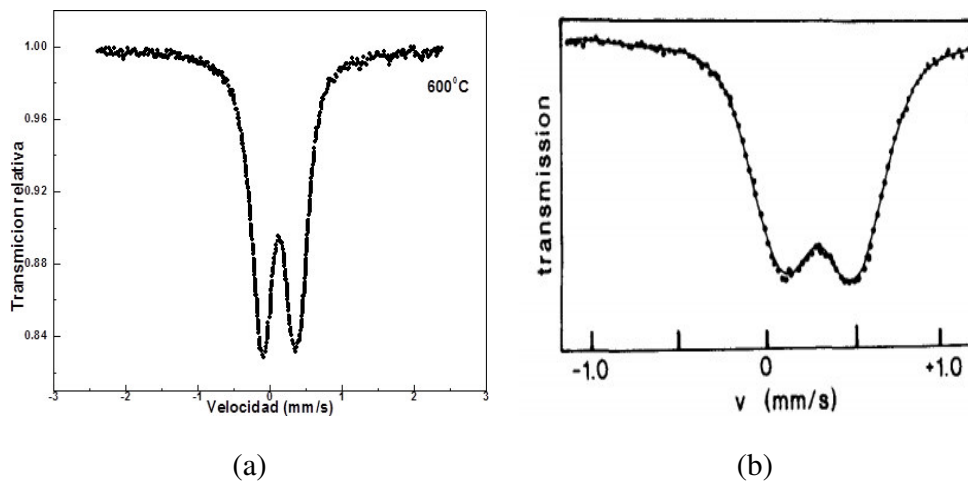


Figura 2.15: Espectros Mössbauer paramagnéticos con similar perfil pero con distinto ancho de línea. Imagen tomada de la referencia [62].

En la figura 2.15, la parte (a) del gráfico se puede apreciar el espectro correspondiente al obtenido por Dunlap y colaboradores [62] en el cual nos da referencia que el sistema es paramagnético con baja simetría, presentando dos estructuras una es la icosaedral el cual es atribuido al ancho del espectro y la otra es la cúbica FCC, mientras la parte (b) nos da referencia a intermetálico con estructura monoclinica y cinco posiciones de átomos de hierro con distintos entornos de átomos de aluminio con primeros vecinos [26, 27].

Capítulo 3

Síntesis y caracterización

Si bien los tipos de estructuras del sistema Fe-Al son conocidos por distintos trabajos de investigación, existe mucha incertidumbre con respecto al sistema Al – Fe debido al desorden configuracional que tienen los átomos de hierro y aluminio, tanto en regiones ricas en hierro como en regiones ricas en aluminio. Por este motivo, diversos autores han aplicado distintas técnicas de síntesis para estudiar las propiedades magnéticas y estructurales que estas presentan. Mayor complejidad se presentan en la formación y estructura de intermetálicos. En este trabajo se sintetiza la aleación Al – Fe en distintas composiciones por medio de horno de arco para luego pasar a la nanoestructuración por molienda mecánica. Luego se analiza su estructura y microestructura empleando las técnicas de difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia Mössbauer (EM).

3.1. Preparación

Antes de pasar al proceso de síntesis, por la técnica de horno de arco y posteriormente por la técnica de molienda mecánica, debemos obtener los porcentajes de Al y Fe en las composiciones $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$, $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ y $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$. Los polvos elementales usados son de Al (99,99 %) y Fe(99,9 %) correspondiendo al aluminio un peso atómico de 26,982 y para el hierro de 55,845. El peso

molecular (P.M.=W) correspondiente es de:

$$W_{(Al_{25}Fe_{75})} = 25(26,982) + 75(55,845)$$

$$W_{(Al_{50}Fe_{50})} = 50(26,982) + 50(55,845)$$

$$W_{(Al_{75}Fe_{25})} = 75(26,982) + 25(55,845)$$

El peso molecular de cada composición es:

$$W_{(Al_{25}Fe_{75})} = 4862,93$$

$$W_{(Al_{50}Fe_{50})} = 4141,35$$

$$W_{(Al_{75}Fe_{25})} = 3419,78$$

El porcentaje en peso de cada elemento para cada composición se puede observar en el cuadro 3.1.

Cuadro 3.1: Cuadro de porcentaje en peso para cada elemento perteneciente a las composiciones $Al_{25}Fe_{75}$, $Al_{50}Fe_{50}$ y $Al_{75}Fe_{25}$.

	$Al_{25}Fe_{75}$	$Al_{50}Fe_{50}$	$Al_{75}Fe_{25}$
$\%W_{Al}$	$100 \% * 25(26,982)/4862,93$	$100 \% * 50(26,982)/4141,35$	$100 \% * 75(26,982)/3419,78$
$\%W_{Fe}$	$100 \% * 75(55,845)/4862,93$	$100 \% * 50(55,845)/4141,35$	$100 \% * 25(55,845)/3419,78$

Consideremos una cantidad de masa a usar M_T , entonces la cantidad de masa de Al y Fe se expresa de la siguiente manera:

$$M_x = \%W_x * M_T$$

donde: M_x es la cantidad de masa a usar para cada elemento, $\%W_x$ es el porcentaje en peso de cada elemento y M_T es la masa correspondiente a cada elemento. En este trabajo la cantidad de masa total a utilizar es de 1g. En el siguiente cuadro 3.2 se puede observar la cantidad de masa a usar de cada elemento en cada una de las composiciones.

Cuadro 3.2: En el cuadro se muestra la cantidad de masa para cada elemento en las composiciones $Al_{25}Fe_{75}$, $Al_{50}Fe_{50}$ y $Al_{75}Fe_{25}$.

	$Al_{25}Fe_{75}$	$Al_{50}Fe_{50}$	$Al_{75}Fe_{25}$
$M_{Al}(g)$	0,14	0,33	0,59
$M_{Fe}(g)$	0,86	0,67	0,41

Una vez realizado el pesado de las muestras se pasó al empastillado, el cual se realizó en una prensa hidráulica manual, bajo una presión de 8 KPa por 5 minutos obteniéndose dos pastillas de forma cilíndrica [26, 27, 28].

3.2. Síntesis por horno de arco

En este proceso se logra la fundición de las muestras por la técnica de horno de arco, el cual está constituido por un electrodo de cobre que actúa como ánodo (donde se pone la muestra). Una vez que se conecta la fuente de energía se genera una diferencia de potencial haciendo que se produzca una chispa eléctrica que llega a una temperatura de $3000^{\circ}C$ logrando así la fundición de la muestra por un período de tiempo de 30 segundos. En este paso se tiene que

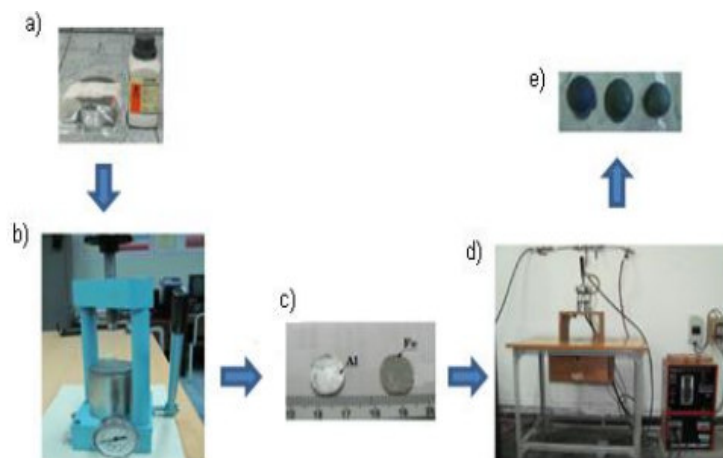


Figura 3.1: Secuencia esquemática de preparación de muestra por la técnica de horno de arco: a) polvos elementales, b) prensa hidráulica, c) pastillas de aluminio y hierro, d) equipo de horno de arco, e) muestras obtenidas después de la técnica de horno de arco.

refundir la muestra sin tocarla, luego de esto la muestra es volteada y se realiza el mismo proceso durante el mismo período de tiempo con el fin de lograr una difusión completa de los elementos constituyentes. En el tiempo de difusión las muestras pasan del estado sólido a líquido para luego pasar al estado sólido mediante una solidificación lenta. Luego de este proceso la muestra final adquiere una forma esférica como se puede observar en la figura 3.1. Luego de este proceso las muestras son encapsuladas en un tubo de cuarzo lleno de argón con el fin de evitar la oxidación de la muestra durante el proceso de tratamiento térmico. Luego de este encapsulamiento las muestras fueron llevadas al horno tubular y tratadas térmicamente a las temperaturas 600°C , 950°C y 1000°C durante los tiempos de 48h, 290h y 48h respectivamente. Luego de este proceso las muestras obtenidas fueron pulverizadas utilizando una lima fresada de hierro y un mortero de ágata obteniendo así muestras en polvo correspondiente a cada composición y temperatura [26, 27, 92].

3.3. Nanoestructuración por molienda mecánica

En este proceso se logra la nanoestructuración de las muestras, la cual consiste en reducir el tamaño de grano de las muestras invariando la estructura cristalina [31, 32]. Con la molienda mecánica también es posible obtener polvos cerámicos de granos muy finos en matrices metálicas, tales como aleaciones ligeras de Mg en base de Al y super-aleaciones en base de Ni, siendo los granos obtenidos en estos tipos de muestras contorneados por una zona intersticial [63, 64]. El equipo que se utilizó para este proceso es el sistema vibratorio de alta frecuencia *SPEX 8000 MIXER/MILL* fabricado por SPEX CertPrep tal como se puede apreciar en la figura 3.2.



Figura 3.2: Equipo de molienda SPEX 8000 necesario para lograr la nanoestructuración de los elementos reactantes (izquierda). Contenedor de acero inoxidable y billas de acero (derecha).

Así, los polvos se introducen en un contenedor cilíndrico de acero inoxidable endurecido de base esférica junto con billas de acero inoxidable. Vale la pena recalcar que la muestra en polvo y las billas deben de estar en proporción geométrica, antes de ser ingresadas al contenedor en un ambiente saturado de argón. Debido al movimiento vibratorio del equipo las billas impactan

con el material de forma puntual y localizada logrando la deformación plástica, la fractura y soldadura de la muestra. Externamente el sistema (equipo, contenedor, muestra) es enfriado por un ventilador convencional con la finalidad de evitar los cambios de fase estructural a causa del aumento de temperatura generado por el impacto continuo de las billas con el contenedor. Para poder monitorear el cambio estructural y microestructural de la muestra durante el proceso de molienda es necesario retirar una cantidad mínima de muestra (≈ 30 mg cada 5 horas para no variar apreciablemente la relación en masa muestra/billas) en un ambiente saturado de argón (para evitar la oxidación) y analizar su estructura atómica [38, 39]. La cantidad de masa total utilizada en el proceso es de 1,5g, pesada en una balanza electrónica con precisión de ± 0.005 mg, siendo la relación billas a masa de 7:1. La cantidad de billas usadas pesan un total de 10.5g. El monitoreo de la muestra durante el proceso de molienda se realiza retirando muestra a 0,5,10,15 y 20 horas para analizarlo por difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer [26, 27].

3.4. Técnicas de caracterización

3.4.1. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de Rayos X es ampliamente usada para determinar si la muestra tiene un orden estructural periódico o aperiódico (material cristalino o cuasicristalino). Para explicar tal fenómeno de difracción de rayos X es necesario aplicar el fundamento teórico conocido como teoría cinética el cual considera que los rayos X viajan dentro de una muestra cristalina o policristalina a la velocidad de la luz. Además, se considera que los haces de rayos X sólo se dispersan una vez. En el caso de un material amorfo la información es limitada debido a que este sistema no presenta periodicidad (no cumple con el teorema de Bloch [1]). Así los difractogramas observados en una muestra amorfa se caracterizan por presentar picos de difracción con un ensanchamiento notable debido a la interferencia no constructiva que realizan los rayos difractados. Lo contrario sucede en los difractogramas de las muestras cristalinas; en ellas se observan

picos de difracción bien definidos debido al ordenamiento que presentan sus átomos. Por ello, en estos materiales se pueden aplicar conceptos de cristalografía para obtener el tipo de orden estructural (red de Bravais) que posee el material. En la figura 3.3 se pueden apreciar dos tipos de difractogramas pertenecientes a una muestra amorfa y cristalina.

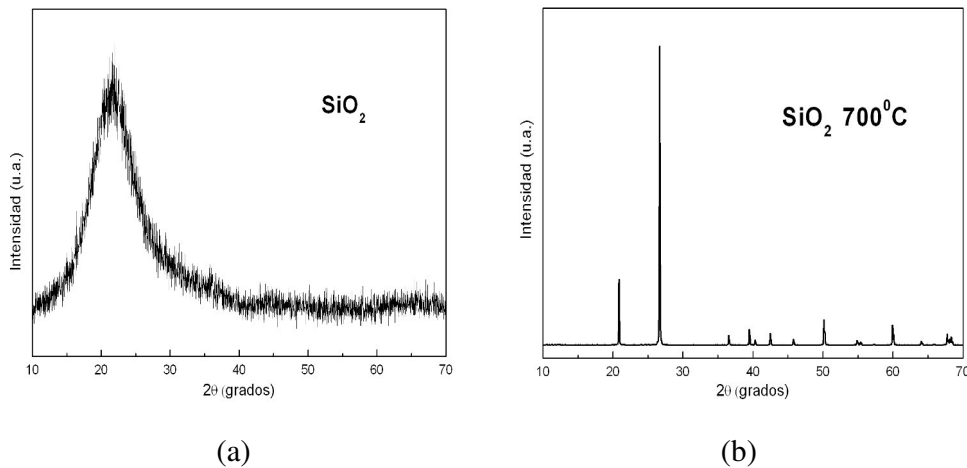


Figura 3.3: Difractogramas característicos perteneciente al sistema SiO₂ a temperatura ambiente (a) y a 700°C. (b) Los datos han sido obtenidos con el equipo Bruker D8 Focus del laboratorio de Rayos X de la UNMSM.

Una manera de comprender el fenómeno de difracción de rayos X es a través de la ley de Bragg, la cual fue desarrollada por W.H. Bragg y W.L. Bragg [26]. Al hacer incidir un haz de rayos X sobre un cristal éstos se difractaban a un cierto ángulo que es equivalente al ángulo de incidencia del haz de rayos X. La difracción solo es posible si la longitud de onda empleada es igual a la distancia de los planos atómicos y para ciertos valores del ángulo de Bragg [69]. Bajo estas condiciones se demostró que la reflexión sólo se produce en una familia de planos atómicos paralelos si cumplen la siguiente relación:

$$m\lambda = 2d\sin\theta_B, \quad (3.1)$$

Donde λ es la longitud de la onda de la radiación incidente, d es la distancia interplanar

correspondiente a una familia de planos cristalinos, θ_B es el ángulo de incidencia de la radiación y m es el número entero que representa el orden de la reflexión.

Método de Rietveld

Este método fue desarrollado en 1967 por Hugo Rietveld. Consiste en el refinamiento de la estructura cristalina y permite obtener aspectos micro-estructurales como tamaño de grano y micro-deformación en diversos tipos de materiales. Entre los distintos parámetros que considera el refinamiento mencionamos el parámetro de red, grupo espacial, sitios atómicos. Además, considera los efectos instrumentales que son ajustados al refinar una muestra patrón de alta cristalinidad, en este caso el corundum (Al_2O_3) para el cual consideramos el ancho β para los análisis de las distintas propiedades físicas [26, 27]. Inicialmente Rietveld y algunos de sus sucesores trataron a las líneas de difracción como una función suave dependiente de la distancia d entre los planos cristalinos [70]. En el caso de los patrones de difracción de muestras en polvo se observan superposición de las líneas de difracción en donde se puede encontrar efectos de textura y anisotropías. El cálculo del tamaño de grano y la micro-deformación se ha realizado por el método de Williamson Hall el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$(B_{\text{muestra}}^2 - B_{\text{equipo}}^2) \cos \theta = M \sin \theta + \frac{c\lambda}{N} \quad (3.2)$$

Donde B_{muestra}^2 y B_{equipo}^2 representan los anchos de difracción tanto de la muestra analizada y de la muestra de calibración M corresponde a la microdeformación, c es una constante entre 0.89 y 0.94, λ es la longitud de onda, N es el tamaño de grano y θ es el ángulo central de cada pico de difracción. En la figura 3.4 se puede observar gráficamente la ecuación anterior.

Geometría del equipo

La configuración más usada por los equipos de difracción de rayos X es la geometría de Bragg Brentano correspondiente al difractómetro Bruker modelo D8 Focus que se encuentra en

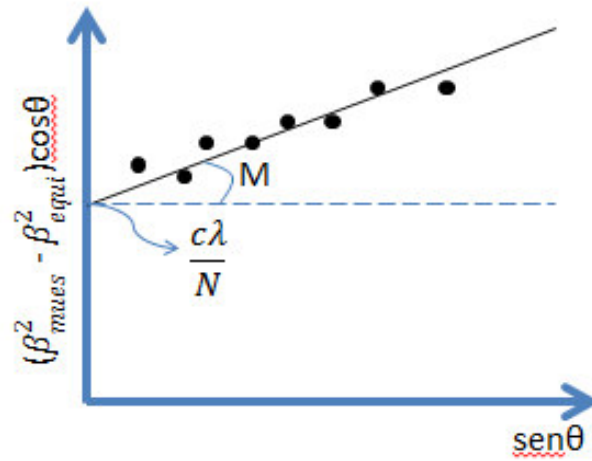


Figura 3.4: Solución gráfica de la ecuación de Williamson-Hall.

la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM. El equipo consta de un ánodo de Cu sometido a una corriente de $40mA$ y a una diferencia de potencial igual a $40kV$. Además se cuenta con un monocromador de gráfico que permite seleccionar los $K_{\alpha 1}$, cuya longitud de onda es $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. [17].

3.4.2. Espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer es una técnica con la cual se puede estudiar las propiedades magnéticas de las nanopartículas además de los distintos tipos de interacciones hiperfinas que pueda tener el átomo resonante. En un evento Mössbauer medimos la absorción resonante del rayo gamma emitido por un núcleo radiactivo inestable, que generalmente tiene distinta configuración electrónica que el núcleo absorbedor. Para que toda la energía pase a ser absorbida por el núcleo absorbedor es necesario dar una energía adicional al núcleo emisor de tal manera que no se pierda energía debido al retroceso del emisor. Las interacciones hiperfinas representan un acoplamiento electromagnético entre las cargas electrónicas y las cargas nucleares del átomo. Se considera al núcleo como una carga puntual, sin embargo, el núcleo atómico tiene un tamaño

finito, una distribución de carga no esférica y momentos magnéticos intrínsecos, por lo que el Hamiltoniano de interacción entre el núcleo y su entorno puede ser escrito como [65]:

$$H = E_0 + E_1 + M_2 \quad (3.3)$$

E_0 es la denominada interacción monopolar, depende de la energía cinética y potencial Coulombiano, entre los electrones y el núcleo. Esta interacción realiza un corrimiento de energía (sin alterar degeneraciones) debido a la presencia de los electrones y que penetran el volumen nuclear. E_1 corresponde a la interacción cuadrupolar eléctrica. Es causada por el campo eléctrico generado por sus propios electrones y los electrones vecinos sobre el núcleo de forma no esférica. M_2 se refiere al acoplamiento entre el momento dipolar magnético nuclear y un campo magnético efectivo en el núcleo. En la figura 3.5 se pueden apreciar el espectro correspondiente a un desdoblamiento cuadrupolar y al campo hiperfino magnético.

De estas interacciones se pueden determinar los siguientes parametros Mössbauer [25, 26, 66]:

Corrimiento isomérico (δ) Este fenómeno se puede describir como el resultado, en el núcleo resonante, de la interacción entre la distribución de carga nuclear y la electrónica, causando un corrimiento de los niveles de energía nuclear. Si asumimos el núcleo como una esfera simétrica con radio R y densidad de carga electrónica $|\Psi(0)|^2$ el corrimiento isomérico toma la siguiente expresión [66, 67]:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Ze^2 \{ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_F^2 \} \cdot R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \quad (3.4)$$

Donde los subíndices A y F dan a conocer que radio pertenece al núcleo absorbedor y a la fuente, ΔR es la diferencia de radios del estado excitado y estado fundamental del núcleo del ^{57}Fe , el corrimiento isomérico nos da información de la densidad de los electrones tipo s en el núcleo el cual está influenciado por los electrones del tipo p y d. Además, nos indica que estan

influenciados por los electrones de valencia del tipo 4s. Cuando el corrimiento isomérico del núcleo absorbedor es más positivo significa que hay menos probabilidad que los electrones del tipo s estén en el núcleo. El δ es muy sensible al estado de oxidación, el tipo de enlace químico (número de coordinación). El corrimiento isomérico tiene un término dependiente de la temperatura el cual es conocido como efecto Doppler de segunda orden [67].

Desdoblamiento cuadrupolar (Δ) Este fenómeno es causado debido a la distribución asimétrica de la carga del átomo no resonante el cual produce un momento cuadrupolar que interactúa con el gradiente de campo eléctrico no homogéneo del hierro ^{57}Fe . Dicha interacción causa un desdoblamiento de los niveles de energías nucleares en dos subestados con número cuántico $M_I = \pm 1/2$ y $M_I = \pm 3/2$, la separación entre las dos líneas correspondientes a dicho número cuánticos está dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} eQ V_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

Donde η es el parámetro de asimetría definido como $\eta = \left(\frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}\right)$. Así, el término ΔE_Q nos da información de la cantidad de átomo de orbitales 3d del hierro. En sí, el parámetro ΔE_Q proporciona información sobre la simetría molecular (distorción de la red cristalina, estados de oxidación y número de coordinación) [68].

Campo magnético hiperfino (B_{hf}) Es producto de la interacción del momento dipolar del átomo resonante y el campo magnético producido por su entorno. La información brindada por esta interacción es el comportamiento magnético del material bajo estudio.

Condiciones de medida y de ajuste

Las medidas Mössbauer se realizaron en el laboratorio de la Facultad de Ciencias Físicas de

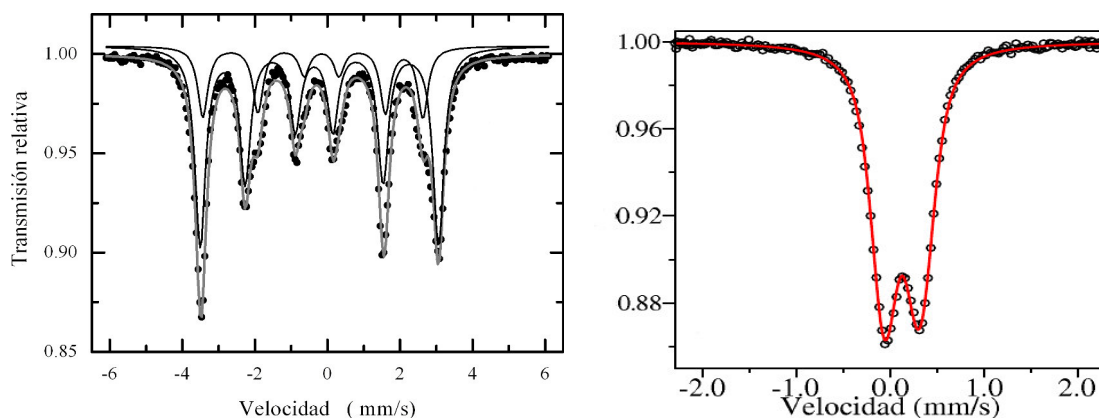


Figura 3.5: Espectros Mössbauer del sistema Fe_2Zr (izquierda), el cual muestra un sexteto producto del campo magnético hiperfino, y del sistema $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (derecha), el cual muestra un doblete asimétrico producto del desdoblamiento cuadrupolar. (Ambas muestras presentan corrimiento isomérico). Imagen tomada de la referencia [26] [31].

la UNMSM. El equipo empleado corresponde a un espectrómetro convencional en la modalidad de transmisión y con fuente de radiación ^{57}Co inmersa en una matriz de rodio de 25mCi. Los espectros fueron analizados con el modo de ajuste DIST del programa NORMOS [17].

Capítulo 4

Resultados y discusión

A continuación se mostrarán los resultados obtenidos en el proceso de síntesis y caracterización del sistema $\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x = 0.25; 0.5 ; 0.75$) utilizando las técnicas de caracterización estructural y microestructural, tales como, difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer, ambas descritas en el capítulo anterior. Inicialmente describiremos y discutiremos a las muestras sintetizadas por la técnica de horno de arco y luego tratadas térmicamente a las temperaturas de 600°C , 950°C y 1000°C . Luego de este proceso se realiza la nanoestructuración de la muestra tratada térmicamente a 600°C . Finalmente, se propone un modelo esquemático del cambio de las propiedades micromagnéticas y estructurales en todo el proceso de nanoestructuración.

4.1. Muestras obtenidas por la técnica de horno de arco

4.1.1. Aleación $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$

En la figura 4.1 se muestra los patrones de difracción de rayos X de la composición $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ preparado por la técnica de horno de arco. Inicialmente se observa el patrón de difracción de una solución sólida cristalina $\text{Fe}(\text{Al})$ con sitios característicos de Fe, (JCPDS N°06-0696, grupo espacial Im-3m, simetría cúbica), el cual se mantiene invariante para los distintas temperaturas de

tratamiento térmico. Durante todo el proceso de tratamiento térmico el parámetro de red fluctúa conforme aumenta la temperatura de tratamiento debido a la difusión atómica de los átomos de aluminio, los cuales ocupan algunos sitios atómicos del hierro. En otros trabajos los átomos de hierro ocupan las posiciones atómicas de los átomos de aluminio obteniéndose al final una estructura cristalina del tipo FCC [10, 48, 71].

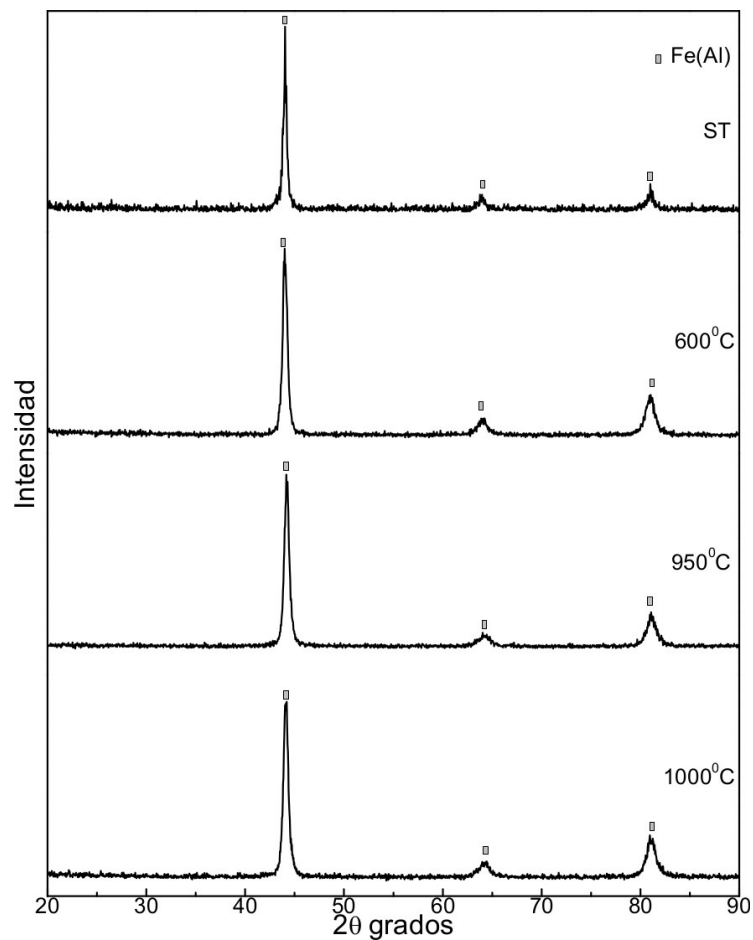


Figura 4.1: Patrón de difracción de rayos X de la aleación $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ preparada en un horno de arco para distintas temperaturas de tratamientos térmicos.

En todos los casos de tratamientos térmicos 600°C , 950°C y 1000°C , para los tiempos de 48, 290 y 48 horas, respectivamente, se encuentra la formación de la solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$. Otros autores como M. Krasnowski y colaboradores [58] al sintetizar la concentración $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ por la técnica de aleación mecánica, a partir de polvos elementales de Al y Fe por tres horas, proponen que los átomos de Fe reemplazan a los átomos de Al. Además, a partir de eso ocurre una disminución del número de coordinación, de 12 a 8, por lo que pasa de una estructura del tipo FCC a BCC. Esta estructura es conocida como B2 a causa del desorden configuracional de los átomos constituyentes.

En la figura 4.2 se aprecia que conforme va aumentando la temperatura se observa el aumento del ancho del pico principal del patrón de difracción debido a la distinta cantidad de átomos de aluminio como primer vecino del átomo de hierro por lo que existe distintas celdas cúbicas BCC con distintos empaquetamientos de átomos. Z. Hamlati y colaboradores [72] observa a la solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$ a partir de 8 horas de aleación mecánica, donde también se encuentra otra nueva fase cúbica BCC. M. Kezrane y colaboradores [73] también encontraron la solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$ partiendo de polvos elementales, en el cual se encuentra un remanente de Fe, debido a la asimetría del patrón de difracción, estable para tiempos de molienda mayores a 18 horas.

Los espectros Mössbauer mostrados en la figura 4.2 fueron ajustados por una distribución de campo magnético hiperfino. A temperatura ambiente el espectro presenta un comportamiento magnético, presentando más primeros y segundos vecinos de átomos de hierro que átomos de aluminio, lo cual es debido a la asimetría del pico principal correspondiente al patrón de difracción de rayos X tal como se aprecia en la figura 4.1. A la temperatura de 600°C el espectro Mössbauer no muestra cambio alguno en cuanto al comportamiento magnético, por lo que el entorno local del hierro se mantiene casi invariante. El campo hiperfino tienen un valor de $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 23\text{T}$, similar a lo obtenido por Ligia y colaboradores [74], los cuales sintetizaron la composición $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$, $0,2 \leq x \leq 0,4$ por medio de aleación mecánica, en donde a 36 horas de

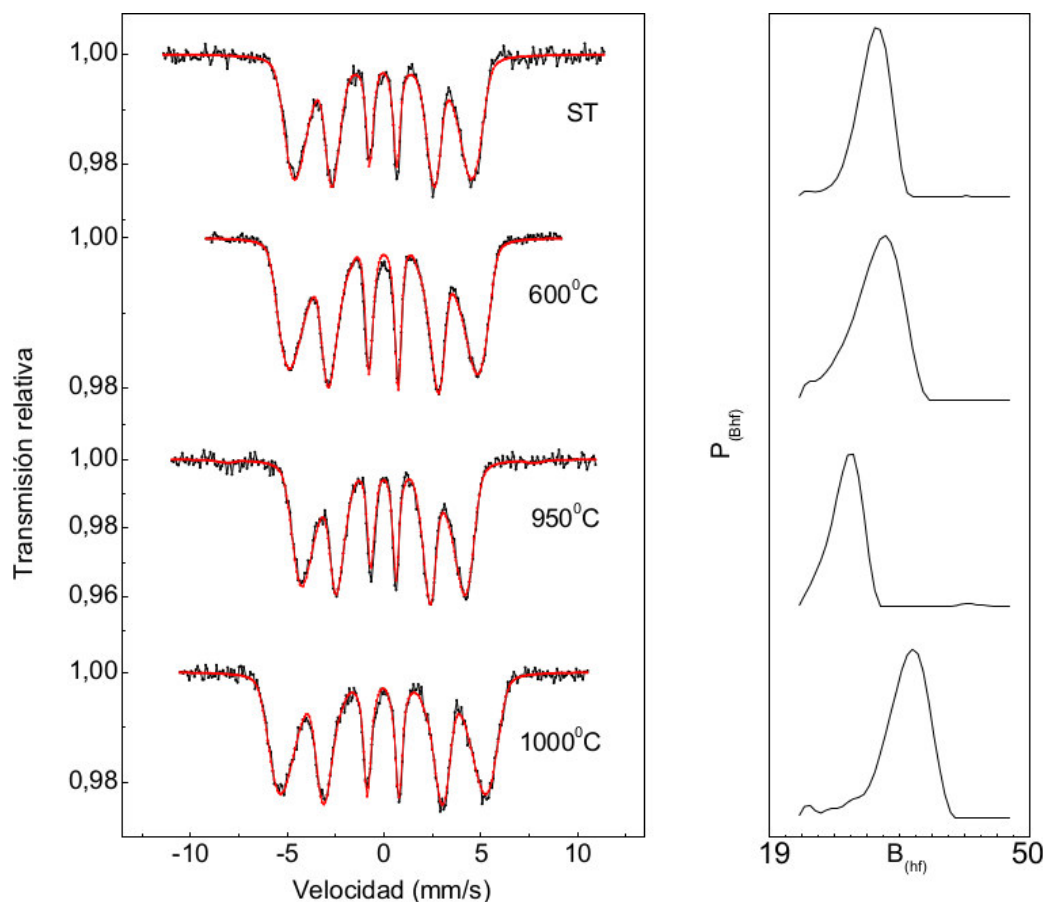


Figura 4.2: Espectros Mössbauer ajustados por distribución hiperfina magnética y sus respectivas probabilidades hiperfinas, para distintas temperaturas de la aleación $Al_{25}Fe_{75}$ preparada por horno de arco.

molienda observan un sexteto el cual lo atribuyen a un sistema ferromagnético desordenado. Para las temperaturas de tratamiento de 950°C y 1000°C los espectros siguen presentando un comportamiento magnético. Si bien los espectros presentan forma similar, la gráfica de distribución correspondiente a 1000°C muestra una mayor cantidad de átomos de Fe como primeros vecinos. Para la temperatura de 1000°C el comportamiento ferromagnético también ha sido observado por J. S. Trujillo y colaboradores [75] al sintetizar la composición $Fe_{56,25}Al_{43,75}$ por aleación mecánica durante 96 horas presentando una distribución de campo hiperfino $\langle B_{hf} \rangle = 25T$ similar a lo obtenido en este trabajo. En el cuadro 4.1 se puede observar los distintos valores de parámetros

hiperfinos para distintas temperaturas. Este comportamiento ferromagnético también ha sido encontrado por D. A. Eelman y colaboradores [76] para la concentración $\text{Al}_{30}\text{Fe}_{70}$ sintetizada por 24 horas por medio de la aleación mecánica.

Cuadro 4.1: Cuadro de los parámetros hiperfinos, campo magnético hiperfino $B_{\text{hf}}(\text{T})$, corrimiento isomérico, $\delta(\text{mm/s})$, y ancho a media altura, $\Gamma(\text{mm/s})$, para distintas temperaturas.

$\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$	ST	600 ⁰ C	950 ⁰ C	1000 ⁰ C
$\langle B_{\text{hf}} \rangle (\text{T})$	25.4(1)	32.8(2)	25.0	31.2(1)
$\Gamma (\text{mm/s})$	0.32(1)	0.32(1)	0.32(1)	0.32(1)
$\langle \delta \rangle (\text{mm/s})$	0.09(1)	0.10(5)	0.09(1)	0.09(1)

4.1.2. Aleación $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$

En la figura 4.3 se observa el patrón de difracción de la aleación $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ para distintas temperaturas de tratamientos térmicos. A temperatura ambiente se observa la formación del intermetálico FeAl con estructura cúbica del tipo B2 (JCPDS N°01-073-8033, grupo espacial $\text{Pm} - 3\text{m}$). Además, se observa un remanente de Fe puro que no ha reaccionado con el aluminio. El intermetálico también ha sido reportado por J.S Trujillo y colaboradores [75] al sintetizar la composición $\text{Fe}_{56,25}\text{Al}_{43,75}$ por aleación mecánica durante 12 horas de molienda. En ese caso se observa que dicha fase coexiste con otro intermetálico Fe_3Al y un remanente de Fe . S. Enzo y colaboradores [10], luego de sintetizar la composición $\text{Fe}_{50}\text{Al}_{50}$ por 8 horas mediante aleación mecánica encontraron la formación de dicho intermetálico coexistente con el intermetálico Al_5Fe_2 . J.H. Hsu y colaboradores [77], al sintetizar la misma composición por pulverización catódica a la temperatura de 600⁰C observaron la estabilidad del intermetálico FeAl y la formación de la solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$ rica en aluminio.

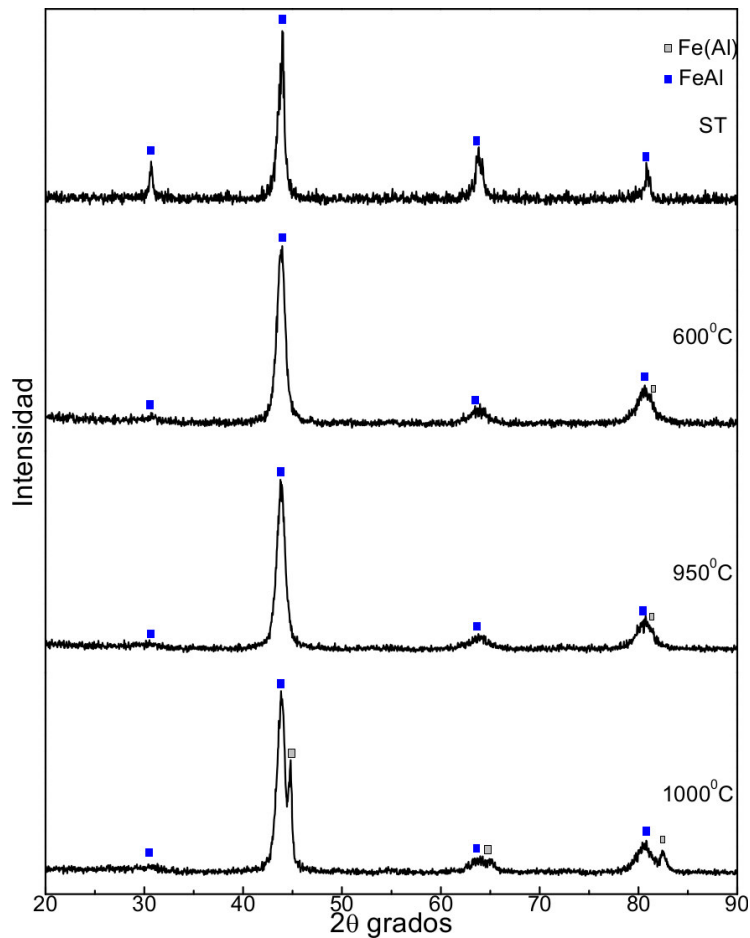


Figura 4.3: Patrones de difracción de rayos X de la aleación $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ para diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Este proceso de obtención de la fase intermetálica es muy semejante a lo obtenido por Brajpuriya y colaboradores [46], quienes sintetizaron la composición $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$) y sometieron a la muestra a tratamientos térmicos a 600°C por 120 horas. Los autores atribuyen el aumento de los picos de difracción al aumento de la cantidad de granos cristalinos orientados en la misma dirección y al aumento de los átomos de aluminio como primeros vecinos del átomo central. Cardilini y colaboradores [71] encuentran al intermetálico al sintetizar la composición $\text{Fe}_{62}\text{Al}_{38}$ por aleación mecánica y posteriormente hacerle un tratamiento térmico de 430°C durante 2 horas. En el caso de la muestra tratada a la temperatura de 950°C el patrón de difracción

sigue mateniendo la misma característica morfológica cuando es tratado térmicamente a 600°C y cuando no es sometida a tratamientos térmicos. Cuando el tratamiento térmico es a 1000°C se observa claramente la disociación de una solución sólida rica en Fe del intermetálico FeAl.

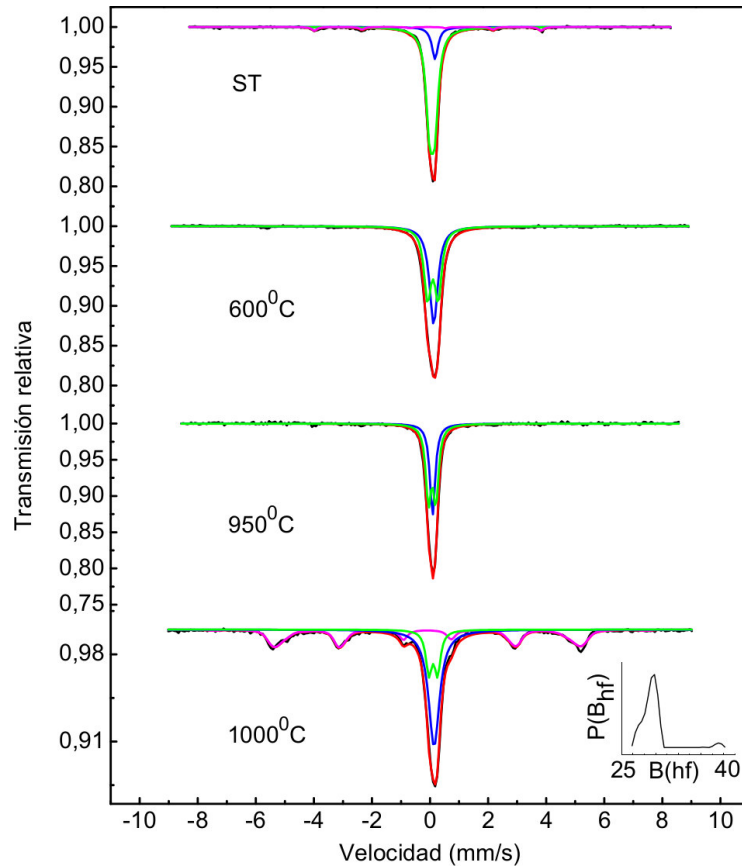


Figura 4.4: Espectro Mössbauer de la aleación $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ para diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Los espectros Mössbauer mostrados en la figura 4.4 corroboran lo mostrado por los patrones de difracción discutidos anteriormente. A temperatura ambiente, la muestra sin tratamiento térmico presenta, un singlete, el cual es atribuido al intermetálico FeAl rodeado de átomos de aluminio como primeros vecinos, con un valor de corrimiento isomérico de $\delta = 0,27\text{mm/s}$ cercano a lo obtenido por Cardilini y colaboradores [71] para la concentración $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ sintetizado

30 horas por aleación mecánica y tratada térmicamente por 10 horas a 700°C . El doblete observado a temperatura ambiente también es característico de la estructura conocida como B2 pero tiene como primer vecino un átomo de Fe. A causa de esto presenta un desdoblamiento cuadrupolar de $0,2\text{mm/s}$ distinto a lo obtenido por J.S. Trujillo y colaboradores [75]. En la figura 4.5 se observa como se deforma la celda cúbica cuando ingresa un átomo de hierro a ser primer vecino del átomo central. Debido a esta deformación el espectro Mössbauer del intermetálico muestra un singlete y un doblete.

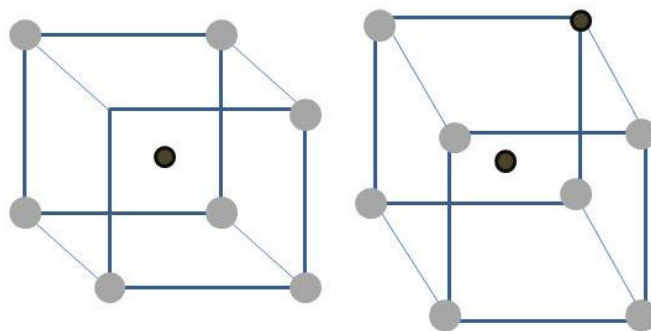


Figura 4.5: Esquema de los átomos de Fe en un entorno ordenado químicamente (izquierda) y en otro en un entorno desordenado químicamente (derecha).

En otros trabajos de investigación obtienen el intermetálico en la concentración $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$, dicha muestra es sintetizada por horno de arco y luego tratada térmicamente a 800°C por 48 horas [78]. El espectro Mössbauer presenta un singlete con un valor de corrimiento isomérico de $\delta = 0,43\text{mm/s}$, distinto a lo obtenido en este trabajo, también observamos un campo hiperfino correspondiente al hierro con primeros y segundos vecinos de hierro que no ha reaccionado con aluminio.

Para el caso de las muestras tratadas térmicamente a 600°C y 950°C los espectros están conformados por un singlete y un doblete, con valores de corrimiento isomérico $\delta = 0,28$ y $0,23\text{mm/s}$,

Cuadro 4.2: Parámetros hiperfinos: corrimiento isomérico, δ , campo magnético hiperfino, B_{hf} , desdoblamiento cuadrupolar, ΔE_Q , y ancho a media altura, Γ , de la concentración $Al_{50}Fe_{50}$ sin tratamiento térmico (ST) como a distintas temperaturas.

$Al_{50}Fe_{50}$	Parámetros hiperfinos	ST	600 ⁰ C	950 ⁰ C	1000 ⁰ C
FeAl Sitio 1	δ (mm/s)	0.27(1)	0.28 (1)	0.232(3)	0.25(2)
	Γ (mm/s)	0.34(6)	0.47(1)	0.3	0.46(2)
	Area %	14	46	39	49
FeAl Sitio 2	ΔE_Q mm/s	0.2(2)	0.5(3)	0.35(1)	0.3(1)
	δ (mm/s)	0.25(1)	0.25(1)	0.21(2)	0.22(3)
	Γ (mm/s)	0.4(1)	0.4(1)	0.3(3)	0.3(3)
	Area %	81	54	61	18
Fe	B_{hf} (T)	33(1)			
	δ (mm/s)	0.00(1)			
	Γ (mm/s)	0.28(1)			
	Area %	5			
Fe(Al) distribución	$\langle B_{hf} \rangle$ (T)				32.7(1)
	$\langle \delta \rangle$ mm/s				0.03(1)
	$\langle \Gamma \rangle$ mm/s				0.32(1)
	Area %				34

respectivamente, y valores de desdoblamiento cuadrupolar de $\Delta_Q = 0,5$ y $0,35$ mm/s, como se puede observar en el cuadro 4.2.

En el caso de la muestra tratada térmicamente a 1000⁰C se observa la formación adicional de un campo hiperfino magnético correspondiente a una solución sólida rica en Fe. El espectro fue ajustado con una distribución hiperfina correspondiente a un comportamiento ferromagnético como se puede observar en la figura 4.4. El campo magnético hiperfino tiene un valor de $B_{hf} =$

32,7T. Valor ligeramente menor al del Fe puro debido a que existe una pequeña cantidad de átomos de aluminio en la celda cúbica primitiva correspondiente al hierro. Los diferentes tipos de subespectros Mössbauer para esta temperatura es debido a los distintos tipos de granos cristalinos donde los átomos de hierro se encuentran con distintos tipos de entorno.

Para esta temperatura la presencia del intermetálico con alta cristalinidad, correspondiente al singlete, es mucho mayor que la presencia del intermetálico con baja cristalinidad, correspondiente al doblete, siendo las proporciones de las áreas igual a 46 % y 18 % respectivamente. La distribución de campo hiperfino tiene un porcentaje de área de 36 % tal como se puede observar en el cuadro anterior 4.2.

4.1.3. Aleación $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$

En la figura 4.6 se observa el patrón de difracción de la aleación $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ para distintas temperaturas. En el caso de la muestra inicial no tratada térmicamente se observa la formación del intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ con estructura monoclinica (JCPDS N°01-073-3008, grupo espacial C 1 2/m 1) [79]. Además se observa la formación de la solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$ rica en aluminio de estructura cúbica (JCPDS N°06-0696, grupo espacial $\text{Im} - 3\text{m}$). El intermetalico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ viene siendo investigado por varios grupos de investigadores. Mencionamos el trabajo de Mohammed y colaboradores [55] quienes sintetizaron la composición nominal $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ por inducción de fusión en un crisol de cobre refrigerado por agua, y en atmósfera de argón. Luego las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos a 1223 K durante 400 horas y a 854 K durante 24 horas.

Para el ajuste del espectro Mössbauer a temperatura ambiente mostrado en la figura 4.7 se usó un doblete cuadrupolar debido a que todos los átomos de hierro tienen similar entorno. También se usó un singlete correspondiente al átomo de hierro rodeado por átomos de aluminio.

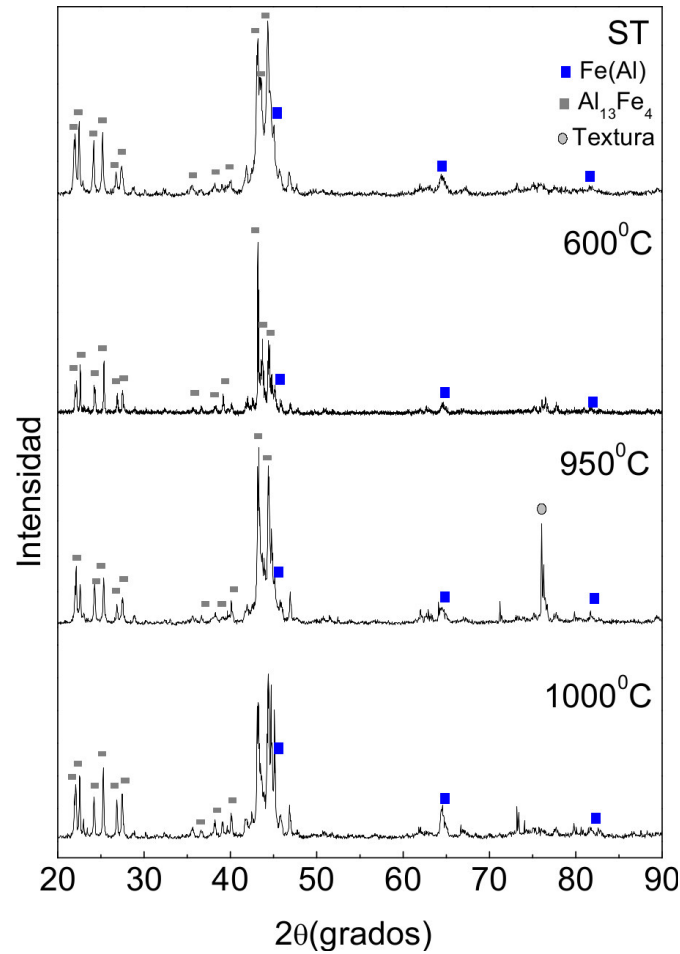


Figura 4.6: Patrón de difracción de rayos X correspondiente a la aleación $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ tanto sin tratamiento térmico (ST), como a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico indicados en cada panel.

Para la muestra obtenida a la temperatura de 600°C el patrón de difracción de rayos X muestra la estabilidad del intermetálico y de la solución sólida. El espectro Mössbauer fue ajustado con una distribución cuadrupolar. La gráfica de la probabilidad de campo cuadrupolar muestra una forma simétrica por lo que los cinco átomos de hierro, que muestra su correspondiente ficha cristalográfica, presentan entorno similares. Con respecto a la solución sólida, el átomo de hierro tiene otro átomo de hierro como primer vecino. C. M Chittaranjan y colaboradores [56] obtuvieron el intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ al sintetizar la concentración $\text{Al}_{82}\text{Fe}_{18}$ por inducción de fu-

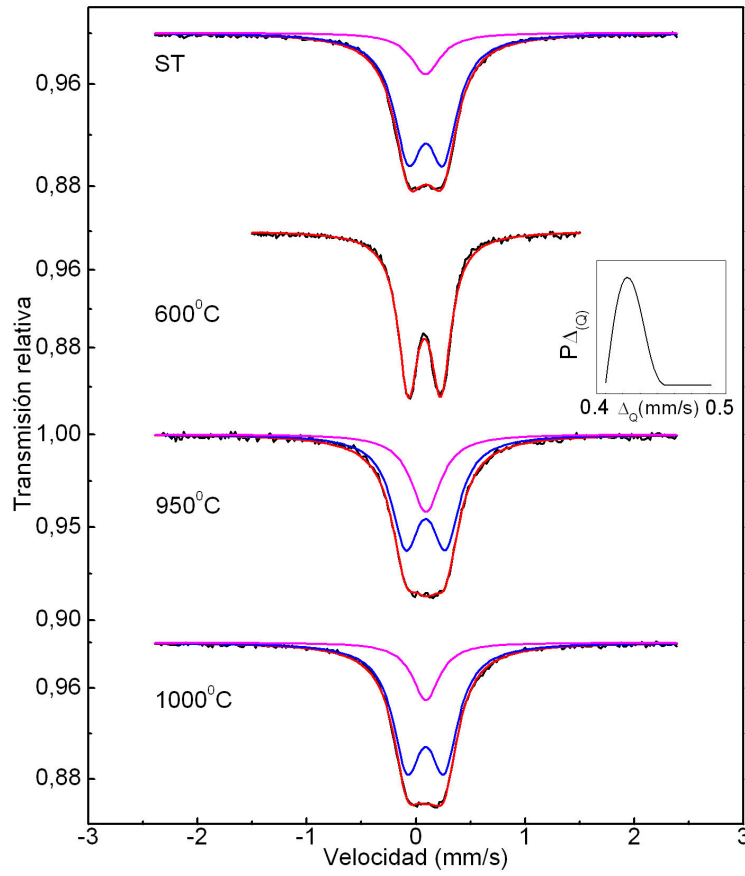


Figura 4.7: Espectros Mössbauer de la composición $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ obtenidos a diferentes temperaturas de tratamiento térmico indicados en cada panel.

sión en ambiente de argón y tratando térmicamente la muestra a 600°C durante una semana. El ajuste correspondiente consta de dos dobletes cuadrupolares con valores de $\Delta_Q = 0,42\text{mm/s}$ y $0,08\text{mm/s}$, muy diferente al valor obtenido en este trabajo ($\langle\Delta_Q\rangle = 0,397\text{mm/s}$). El primero es debido a tres átomos de hierro con entornos similares y el restante es debido a los dos átomos de hierro con similar entorno. R.S. Preston y colaboradores [80] ajustaron el intermetálico con tres lorentzianas con valores distintos de corrimientos isoméricos. Para tratamientos térmicos a 950°C el patrón de difracción presenta una morfología similar a los casos anteriores, con una pequeña variación en la intensidad correspondiente al pico ubicado en la posición $2\theta = 45.0^{\circ}$. Además, se observa un pico texturado ubicado en la posición $2\theta = 77.0^{\circ}$ debido a que existe al-

gunos granos cristalinos orientados en esa dirección. El ajuste Mössbauer consta de un doblete con $\Delta_Q = 0,19\text{mm/s}$ valor que es mucho menor a lo obtenido por Mohammed y colaboradores [55], quienes realizaron el ajuste con tres desdoblamientos cuadrupolares con valores de $\Delta_Q = 0,34\text{mm/s}$, $0,38\text{mm/s}$ y $0,05\text{mm/s}$; muy distinto a lo obtenido en este trabajo para la muestra tratada térmicamente a 950°C . También se puede observar la formación de un singlete con un valor de corrimiento isomérico de $\delta = 0,21\text{mm/s}$ y porcentaje de área de 29 %. En el cuadro 4.3 se puede observar los parámetros hiperfinos correspondiente a la muestra sometida a diferentes tratamientos térmicos.

Para el caso de la muestra tratada térmicamente a 1000°C el patrón de difracción tiene las mismas características físicas que las muestras obtenidas a distintas temperaturas, sin considerar la orientación preferencial ubicado en la posición $2\theta = 77,0^\circ$, a la temperatura de 950°C . En el patrón de difracción también se observa la presencia de una solución sólida cúbica Fe(Al). El espectro Mössbauer fue ajustado con un sitio cuadrupolar y otro sitio correspondiente a la solución sólida cúbica Fe(Al). El intermetálico también ha sido encontrado por Ajay y colaboradores [81] donde descomponen al intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ en dos láminas romboédricas bidimensionales siendo menos dificultoso observar los entornos locales del átomo de hierro. A pesar que existe cinco sitios de átomos de hierro con distintos entornos ellos ajustan los espectros con dos dobletes con los valores $\Delta_Q = 0,12\text{mm/s}$ y $0,43\text{mm/s}$, muy distintos a lo obtenido en este trabajo, como se puede observar en el cuadro 4.3.

Existen distintos tipos de soluciones sólidas ricas en hierro Fe(Al) para la concentración $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ y ricas en aluminio para las concentraciones $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ y $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$, por lo que presentan distintos tipos de espectros Mössbauer dando una respuesta ferromagnética y paramagnética, respectivamente. En resumen, en el cuadro 4.4 mostramos los distintos tipos de intermetálicos obtenidos para las muestras estudiadas con distintas concentraciones y distintas temperaturas de tratamiento térmico.

Cuadro 4.3: Parámetros hiperfinos: corrimiento isomérico, δ , desdoblamiento cuadrupolar, Δ_Q , ancho a media altura, Γ , de la concentración $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ sin tratamiento térmico (ST) y para distintos tratamientos térmicos.

$\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$	Parámetros hiperfinos	ST	600 ⁰ C	950 ⁰ C	1000 ⁰ C
FeAl	$\gamma(\text{mm/s})$	0.20(2)		0.21(1)	0.21(1)
	$\Gamma(\text{mm/s})$	0.33(1)		0.35(2)	0.35(1)
	Area %	84		71	20
$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	$\Delta E_Q \text{mm/s}$	0.32(1)		0.19(2)	0.21(2)
	$\gamma(\text{mm/s})$	0.20(1)		0.21(1)	0.22(1)
	$\Gamma(\text{mm/s})$	0.32(1)		0.31(1)	0.31(1)
	Area %	16		71	80
$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ distribución	$\langle \Delta E_Q(T) \rangle$		0.34(1)		
	$\langle \gamma \rangle \text{mm/s}$		0.22(1)		
	$\langle \Gamma \rangle \text{mm/s}$		0.3(1)		

Cuadro 4.4: Fases obtenidas para distintos tipos de concentraciones de las aleaciones Fe – Al obtenidas en un horno de arco.

Temperaturas	$\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$	$\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$	$\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$
ST	Fe(Al)	FeAl*	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4^*$, Fe(Al)
600 ⁰ C	Fe(Al)	FeAl*, Fe(Al)	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4^*$, Fe(Al)
950 ⁰ C	Fe(Al)	FeAl*, Fe(Al)	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4^*$, Fe(Al)
1000 ⁰ C	Fe(Al)	FeAl*, Fe(Al)	$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4^*$, Fe(Al)
Intermetálico*			

4.2. Muestras nano-estructuradas

En esta sección se presentan los resultados de las muestras tratadas térmicamente a 600°C y que han sido nano-estructuradas por molienda mecánica. Además se estudiará la variación del tamaño de grano conforme varía el tiempo de molienda. Los difractogramas de rayos X fueron refinados usando el método Rietveld (usando el programa FullProf-suite) para obtener los parámetros de las fases. Los ajustes Mössbauer para cada aleación nanoestructurada también son presentados. Para la concentración $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ a partir de las 10 horas de molienda no se puede evitar la oxidación de la muestra, obteniéndose la formación de la maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$. Para la concentración $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ para el tiempo de 20 horas también se forma la maghemita. En el caso de la concentración $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ no se nota ningún tipo de fase oxida para todo el tiempo de nanoestructuración. A continuación se detallan los resultados del proceso de nano-estructuración para cada concentración.

4.2.1. Aleación $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ nano-estructurada

En la figura 4.8 se observa los patrones de difracción de rayos X de la muestra nanoestructurada a diferentes tiempos de molienda. Inicialmente se observa la formación de la solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$ con estructura cúbica BCC. El ancho apreciable de los picos de difracción es debido a los distintos tipos de estructuras cúbicas con distintas configuraciones de átomos de hierro y aluminio en su estructura cúbica, por lo cual se obtienen estructuras cúbicas con parámetros de red ligeramente diferentes. El espectro Mössbauer inicial mostrado en la figura 4.9 fue ajustado por una distribución de sextetos por los distintos entornos locales que tienen los átomos de hierro.

Para 5 horas de molienda se observa que los picos de difracción mantienen la misma morfología; sin embargo, el espectro Mössbauer muestra la formación de un entorno local rico en

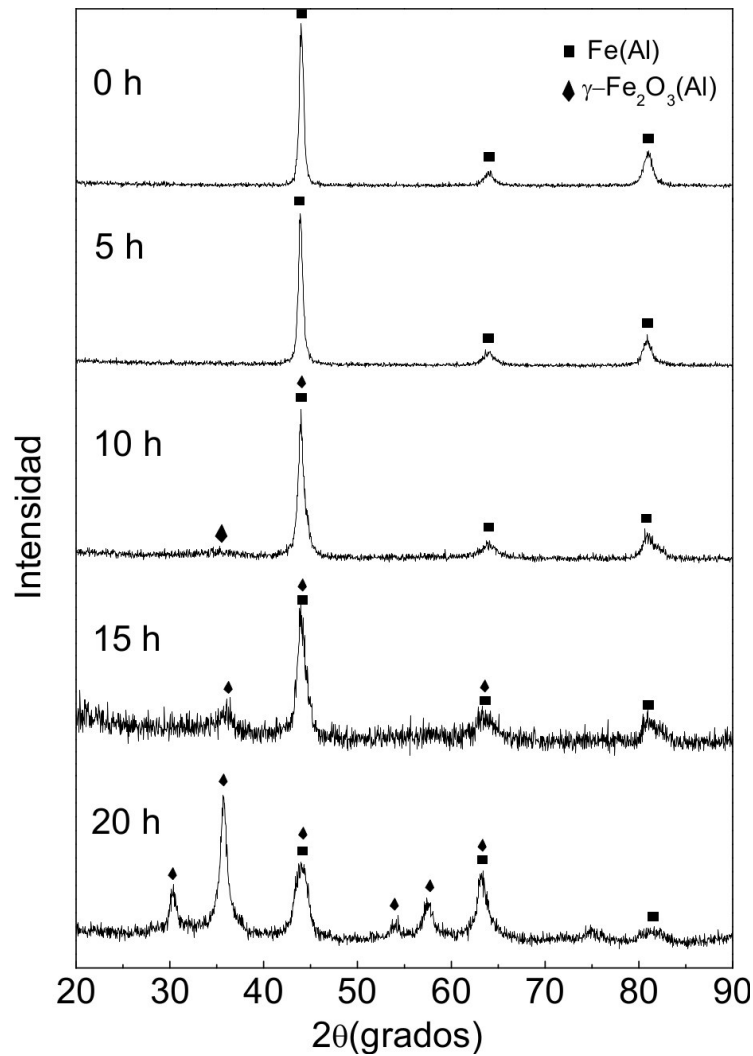


Figura 4.8: Patrones de difracción de rayos X del proceso de nanoestructuración a diferentes tiempos de molienda de la aleación $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ obtenida por molienda mecánica.

aluminio con un comportamiento magnético del tipo paramagnético. El tamaño de grano da un cambio notable al pasar de 172nm para 0 horas a 64,3nm para 5 horas. En este tiempo se observa una disminución del campo magnético hiperfino, presentando un valor de $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 27,8\text{T}$. La disminución de concentración de la fase ferromagnética para este tiempo de molienda es debido al aumento de concentración de la fase paramagnética. Para 10 horas de molienda se observa la oxidación de la muestra. El patrón de difracción de rayos X revela esta fase mostrando un

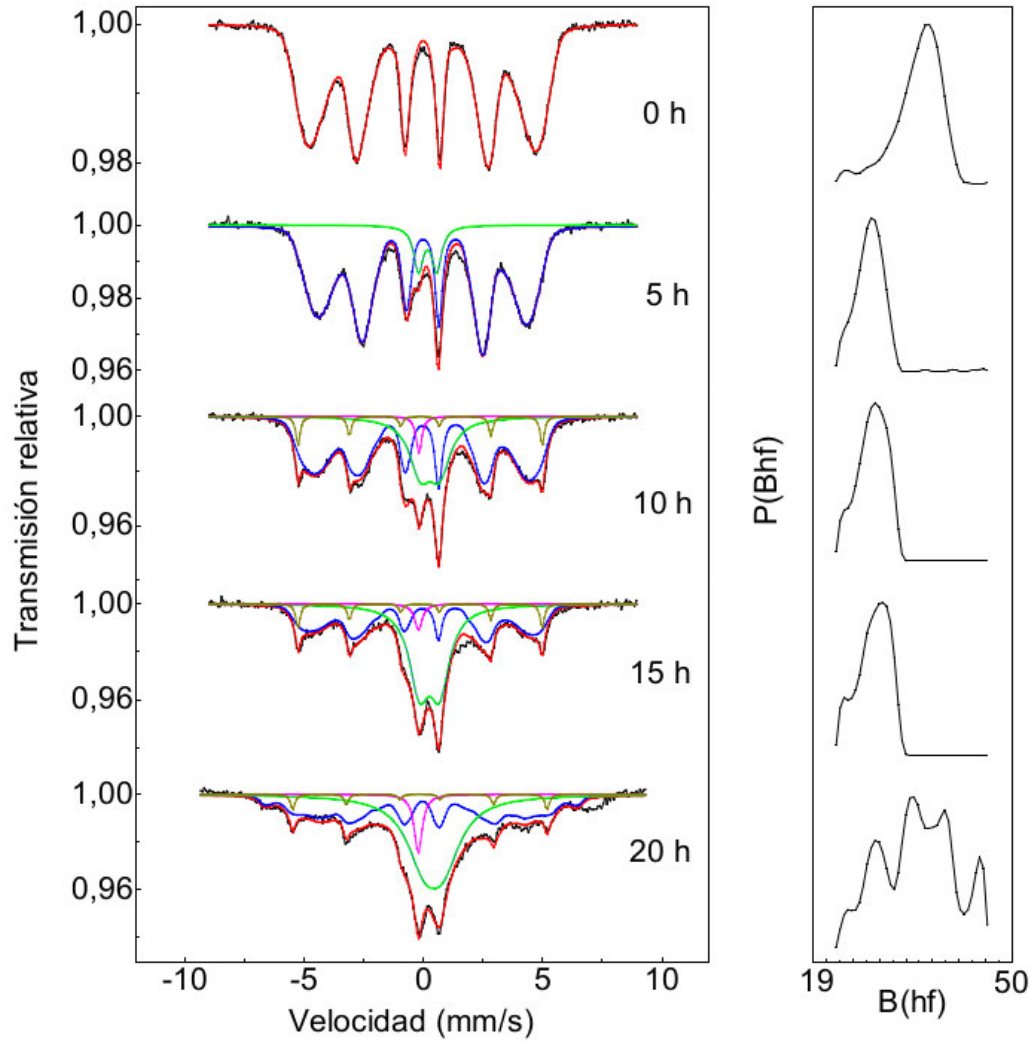


Figura 4.9: Espectros Mössbauer ajustados por distribución hiperfina magnética y sus respectivas probabilidades hiperfinas de la aleación $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$, para distintos tiempos de nano-estructuración por molienda mecánica.

pequeño pico con amplio ensanchamiento en el ángulo de $2\theta = 36.0^\circ$. El correspondiente ajuste Mössbauer para este tiempo de molienda consiste en un singlete, el cual está referido a una fase paramagnética (correspondiente al átomo de hierro contorneado totalmente de átomos de

aluminio), con un corrimiento isomérico de $\delta = -0,09\text{mm/s}$. También se observa la formación de otro sitio de Fe con desdoblamiento cuadrupolar $\Delta E_Q = 0,84\text{mm/s}$, valor muy cercano a lo obtenido en los primeros tiempos de molienda. La distribución es correspondiente a la solución sólida, en donde presenta átomos de oxígeno en su estructura, el campo hiperfino magnético correspondiente al compuesto $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$ es de $B_{\text{hf}} = 28,6\text{T}$.

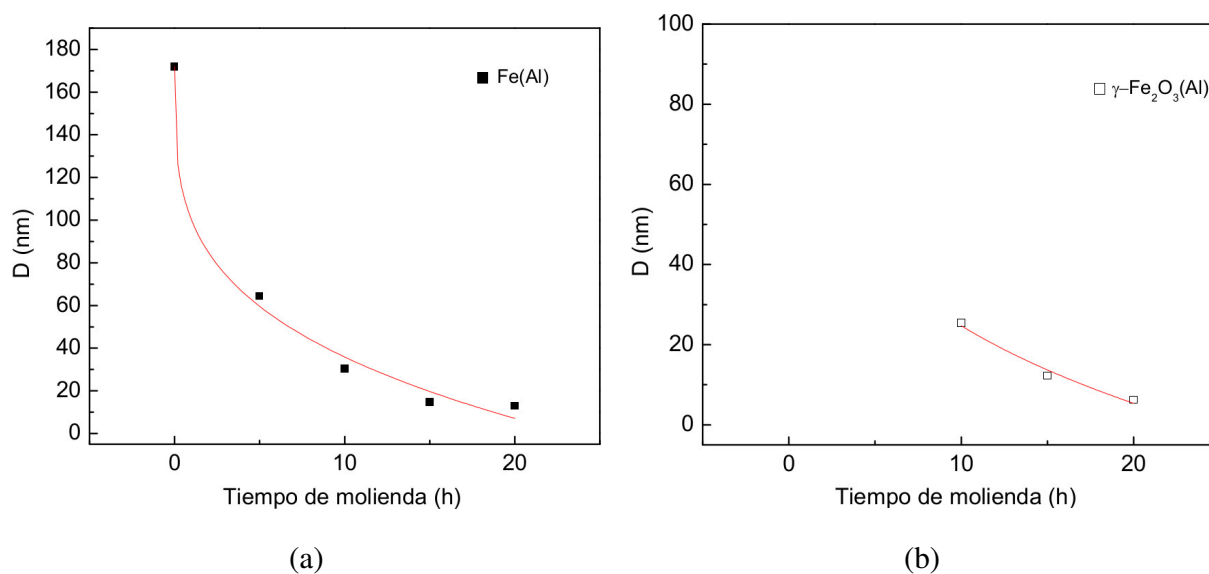


Figura 4.10: Comportamiento del tamaño de grano de la solución sólida Fe(Al) rica en hierro (a) y la maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$ con átomos de aluminio reemplazando a algunos átomos de hierro (b).

En este tiempo de molienda el tamaño de grano de la solución sólida Fe(Al) y de la maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$ son de 17.5 nm y de 25.4 nm, respectivamente tal como se puede apreciar en la figura 4.10. Para 15 horas de molienda se observa una variación de la intensidad de los picos de difracción, debido a que existen granos cristalinos orientados en la misma dirección, correspondiente al compuesto $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$ presentando un tamaño de grano de 12.2 nm. El ajuste Mössbauer correspondiente a este tiempo consta de un singlete, un doblete y una distribución hiperfina magnética. La disminución del área, (obtenida por el ajuste Mössbauer), correspondiente a la distribución da paso al aumento de las áreas del singlete y doblete tal como se puede observar

Cuadro 4.5: Parámetros hiperfinos obtenidos desde el ajuste de los espectros Mössbauer a diferentes tiempos de molienda de la composición $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$.

	Parámetros hiperfinos	0 h	5 h	10 h	15 h	20 h
Fe(Al) Distribución ferromagnética	$\langle B_{\text{hf}} \rangle (\text{T})$	28.71(1)	27.8(1)	27.8(1)	28.71(1)	26.71(1)
	$\langle \delta \rangle (\text{mm/s})$	0.9(1)	0.10(1)	0.07(2)	0.05(3)	0.01(3)
	$\Gamma (\text{mm/s})$	0.27(1)	0.32(2)	0.32(2)	0.32(2)	0.32(2)
	Área (%)	100	91	66	44	41
Fe(Al) paramagnética doblete	$\Delta E_Q (\text{mm/s})$		-0.09(1)	-0.2(2)	-0.2(1)	-0.13(1)
	$\delta (\text{mm/s})$		0.31(1)	0.41(1)	0.39(2)	0.36(1)
	$\Gamma (\text{mm/s})$		0.5(1)	0.4(1)	0.33(2)	0.28(1)
	Área (%)		9	26	46	49
Fe(Al) paramagnética singlete	$\delta (\text{mm/s})$			-0.066(1)	-0.2(1)	-0.086(1)
	$\Gamma (\text{mm/s})$			0.4(1)	0.4(1)	0.4(1)
	Área (%)			3	3	6
$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$	$\langle B_{\text{hf}} \rangle (\text{T})$			28.86(1)	29.21(2)	28.04(1)
	$\langle \delta \rangle (\text{mm/s})$			-0.02(2)	-0.02(2)	-0.02(2)
	$\Gamma (\text{mm/s})$			0.32(1)	0.32(1)	0.32(1)
	Área (%)			5	7	4

en la siguiente figura 4.11.

Para 20 horas de molienda el patrón de difracción muestra un aumento de la intensidad de los picos correspondientes a la maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$, obteniendo un tamaño de grano de 6.2 nm. En el caso de la solución sólida el tamaño de grano es de 13 nm. La ecuación que gobierna el comportamiento del tamaño de grano de la solución sólida Fe(Al) y la maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$

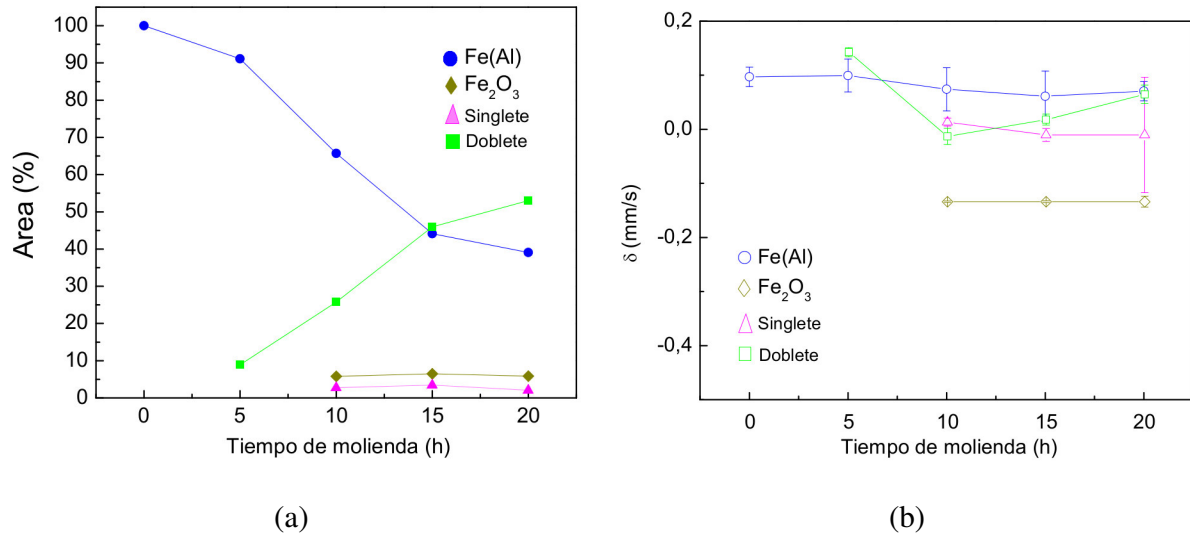


Figura 4.11: Dependencia de la variación del área de los sitios magnéticos y corrimiento isomérico (δ) con respecto a diferentes tiempos de molienda.

con el tiempo de molienda es expresada de la siguiente manera [26, 27]:

$$\langle D \rangle = \langle D_0 \rangle - A * t^\alpha \quad (4.1)$$

Donde $\langle D \rangle$ es el tamaño de grano promedio, $\langle D_0 \rangle$ es la variable independiente, A es la pendiente de la curva, t es el tiempo de molienda y α es el exponente de la ecuación. En el cuadro 4.6 se puede observar los valores de los coeficientes de la función para la solución sólida Fe(Al) y la maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$.

Cuadro 4.6: En el cuadro se puede observar las variables $\langle D_0 \rangle$, A y α con las cuales se puede obtener el tamaño de grano para diferentes tiempos de molienda .

Fases	$\langle D_0 \rangle$ (nm)	A (nm/h $^\alpha$)	α
Fe(Al)	172	77,58	0,261
$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$	100,22	26,44	0,433

4.2.2. Aleación $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ nano-estructurada

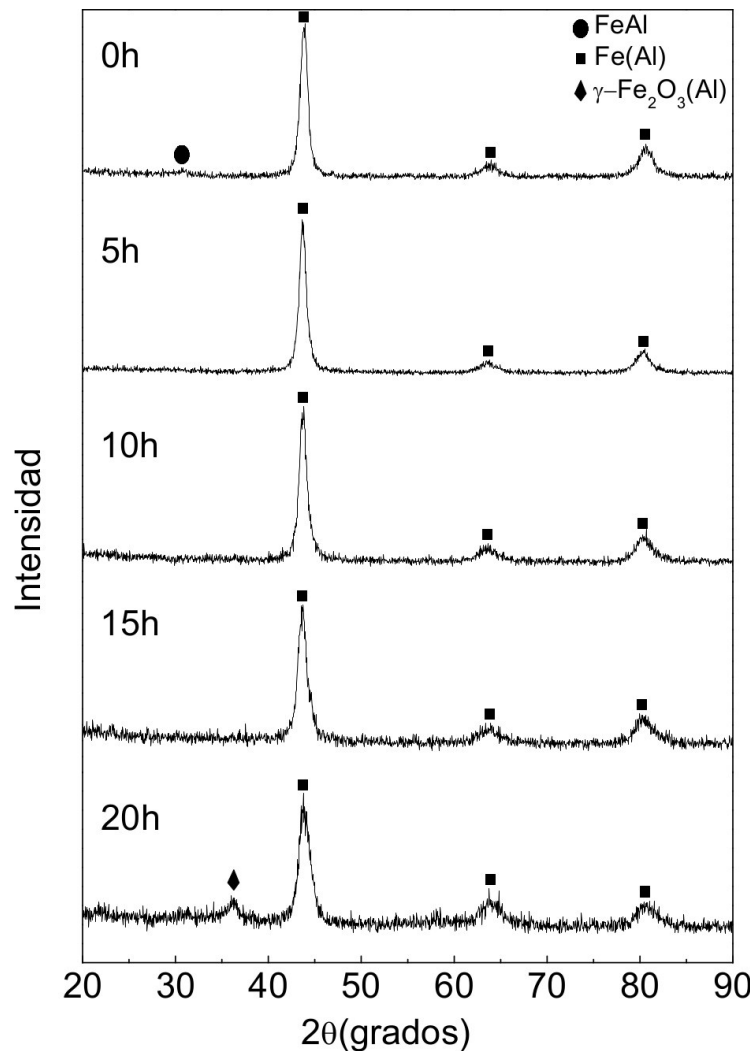


Figura 4.12: Patrones de difracción de rayos X del proceso de nanoestructuración a diferentes tiempos de molienda de la composición $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$.

El comportamiento del corrimiento isomérico, para el caso de la solución sólida Fe(Al) y la maghemita $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$ en todo el rango de tiempo de molienda siempre ha sido variante debido al desorden configuracional producido por la molienda [82, 83]. En la curva de probabili-

dad correspondiente al espectro Mössbauer para 20 horas de molienda se aprecia distintos picos de probabilidad (ver figura 4.9) por lo que tenemos distintos entornos magnéticos tanto en los granos de Fe(Al) como para los granos de $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$. En el cuadro 4.6 se puede observar el valor de todos los parámetros hiperfinos para distintos tiempos de molienda.

En el patrón de difracción 4.12 inicialmente se aprecia la formación del intermetálico FeAl con estructura cúbica, conocido como B2, además, de la solución sólida Fe(Al) con estructura cúbica BCC. Si apreciamos el pico principal que se encuentra en $2\theta = 45.0^\circ$ observamos un ancho apreciable corroborando la existencia de las dos fases. En el correspondiente espectro Mössbauer para este tiempo, tal como se puede ver en la figura 4.13, se realizó el ajuste con dos sitios, uno es la línea lorentziana simétrica conocida como singlete correspondiente al intermetálico FeAl con un comportamiento magnético del tipo paramagnético, debido a que el átomo de hierro se encuentra rodeado de primeros vecinos de átomos de aluminio [85]. Además, no existe efectos magnéticos debido a los electrones de la capa s del mismo átomo resonante, de hierro, y de los átomos vecinos sólo se produce un corrimiento de energía [84]. También es apreciable la formación de la solución sólida Fe(Al) rica en aluminio el cual tiene sólo un átomo de hierro como primer vecino.

Para 5 horas de molienda se aprecia la transformación de fase al pasar del intermetálico FeAl con grupo espacial $\text{Pm} - 3\text{m}$ a la solución sólida Fe(Al) con grupo espacial $\text{Im} - 3\text{m}$ por lo que en el patrón de difracción de rayos X solo existe una sola fase. El correspondiente ajuste Mössbauer consiste de dos sitios uno es correspondiente al singlete y el otro al doblete, ambos paramagnéticos, el valor del desdoblamiento cuadrupolar producto de la asimetría de la red cúbica es de $\Delta_Q = 0,44\text{mm/s}$, siendo 0.11 mm/s menor a lo obtenido inicialmente. En la siguiente tabla se puede observar los valores hiperfinos para distintos tiempos de molienda, también existe un sitio magnético correspondiente a la solución sólida rica en hierro y con estructura tipo cúbica. La disminución en porcentaje de área del doblete paramagnético da paso al aumento de

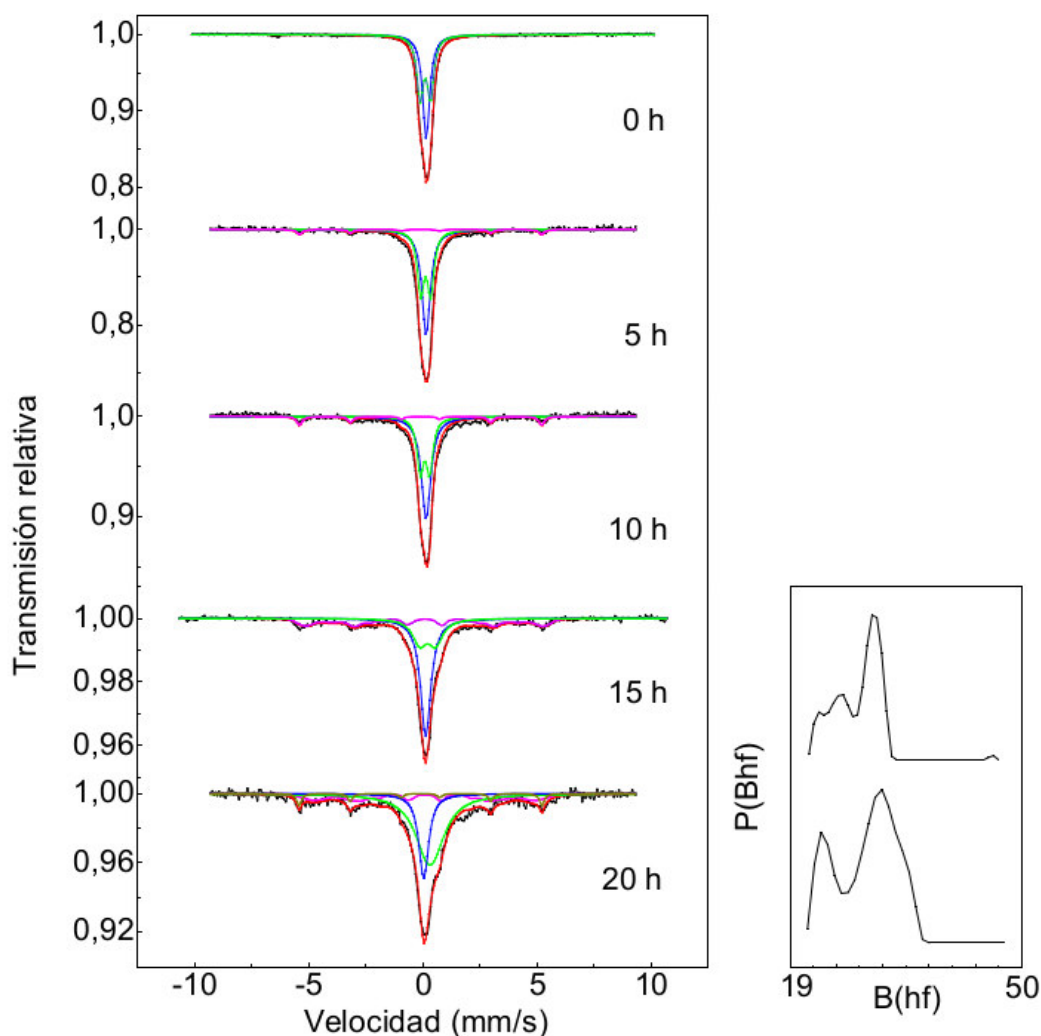


Figura 4.13: Secuencia Mössbauer de la composición $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ sintetizado por molienda mecánica a partir de 600°C .

la fase paramagnética singlete [31], el cambio de los parámetros hiperfinos correspondientes al corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar, de la soluciones sólidas ricas en aluminio constan de un desorden configuracional producido por la molienda mecánica. El comportamiento de estos valores y el cambio del porcentaje de área para todo el tiempo de molienda se puede observar en la figura 4.14. Para 10 horas de molienda los picos del patrón de difracción de rayos

X matienen las mismas posiciones, en el correspondiente espectro Mössbauer, el doblete disminuye en intensidad pasando a tener un porcentaje en área de 37,66 % para dar paso al aumento de concentración del singlete dando un valor de 52.27 %.

Además, es apreciable la formación de un remanente de Fe ferromagnético con un grupo espacial de $1m - 3m$ que se ha disociado de la solución sólida Fe(Al). Para este tiempo de molienda el tamaño de grano de la solución sólida es de 12.7 nm, que ha disminuido enormemente en comparación al inicial en donde el tamaño de grano es de 114.8 nm, presentando un valor de microtensión de $\langle \epsilon \rangle = 67,35$ tal como se puede ver en la siguiente figura 4.15. Otros investigadores como L.D' Angelo y colaboradores [86] encontraron las soluciones sólidas paramagnéticas a partir de 50 horas de molienda mecánica, para la concentración Fe₅₀Al₅₀.

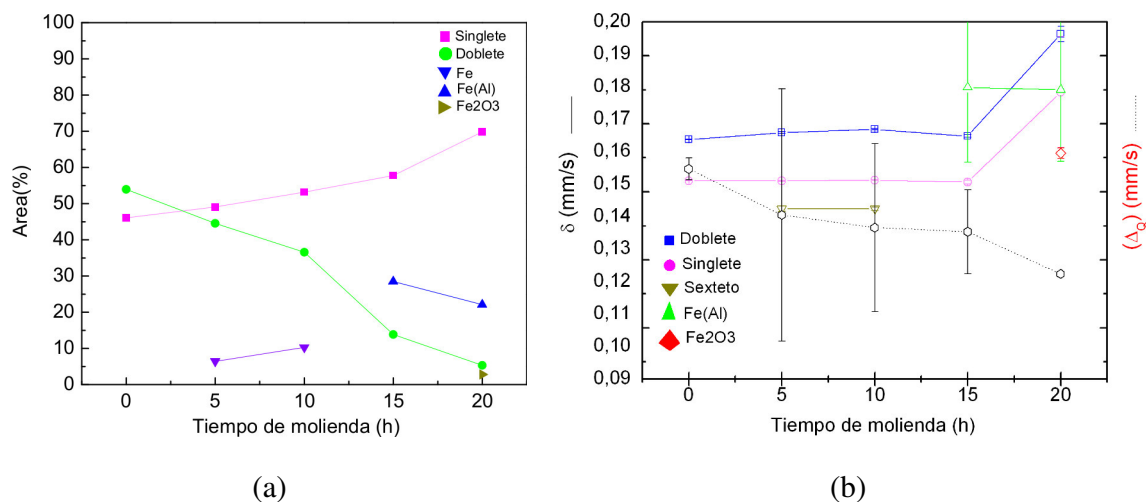


Figura 4.14: Evolución de la concentración de las fases y de los parámetros hiperfinos durante el proceso de nanoestructuración.

R.A. Dunlap y colaboradores [87] al sintetizar por aleación mecánica la concentración Al₉₈Fe₂ obtienen un singlete al que le corresponde una estructura del tipo FCC donde el átomo de hierro está en una matriz de átomos de aluminio y el doblete es correspondiente al átomo de hierro con un primer vecino de hierro en una estructura cúbica del tipo BCC. Para el tiempo de 15 horas se puede apreciar un ensanchamiento de los picos de difracción debido a la reducción del tamaño

Cuadro 4.7: Parámetros hiperfinos obtenidos a partir del ajuste de los espectros Mössbauer a diferentes tiempos de molienda de la composición $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ nanoestructurada.

	Parámetros hiperfinos	0 h	5 h	10 h	15 h	20 h
FeAl	$\delta(\text{mm/s})$	0.27(1)				
Singlete	$\Gamma(\text{mm/s})$	0.45(1)				
Paramagnético	Área (%)	23				
Fe(Al)	$\delta(\text{mm/s})$	0.27(1)	0.24(1)	0.24(1)	0.24(1)	0.24(1)
Singlete	$\Gamma(\text{mm/s})$	0.45(1)	0.45(2)	0.5(1)	0.55(1)	0.55(1)
Paramagnético	Área (%)	23	46	54	58	70
	$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	0.55(1)	0.44(1)	0.41(2)	0.4(1)	0.3(2)
Fe(Al)	$\delta(\text{mm/s})$	0.23(1)	0.23(1)	0.19(2)	0.31(3)	0.31(3)
Doblete	$\Gamma(\text{mm/s})$	0.41(2)	0.35(1)	0.35(1)	0.35(1)	0.5(3)
paramagnética	Área (%)	54	45	36	14	5
	$B_{\text{hf}}(\text{T})$		32.9(1)	32.9(1)		
Fe	$\delta(\text{mm/s})$		0.001(1)	0.001(1)		
Ferromagnético	$\Gamma(\text{mm/s})$		0.28(1)	0.28(1)		
	Área (%)		6	10		
	$\langle B_{\text{hf}} \rangle(\text{T})$				29.9(2)	29.9(2)
Fe(Al)	$\langle \delta \rangle(\text{mm/s})$				0.18(1)	0.18(1)
Distribución	$\Gamma(\text{mm/s})$				0.32(1)	0.32(1)
ferromagnética	Área (%)				28	22
	$\langle B_{\text{hf}} \rangle(\text{T})$					29.17(1)
$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Al})$	$\langle \delta \rangle(\text{mm/s})$					-0.03(1)
	$\Gamma(\text{mm/s})$					0.32(2)
	Área (%)					3

de grano que pasa a tener un valor de 7.8 nm y también a los distintos tipos de configuraciones de los átomos de Fe y de Al en las celdas cúbicas. El ajuste Mössbauer correspondiente a los distintos tipos de soluciones sólidas Fe(Al) consta de una solución ferromagnética a causa que existe mayor cantidad de átomos de hierro en sus primeros vecinos, presentando un campo magnético hiperfino de $\langle B_{hf} \rangle = 29,9T$. Además, se aprecia el singlete asociado a la solución sólida paramagnética Fe(Al) y un doblete asociado a la formación de una solución sólida, con desorden configuracional, teniendo solo un átomo de Fe como primer vecino [88].

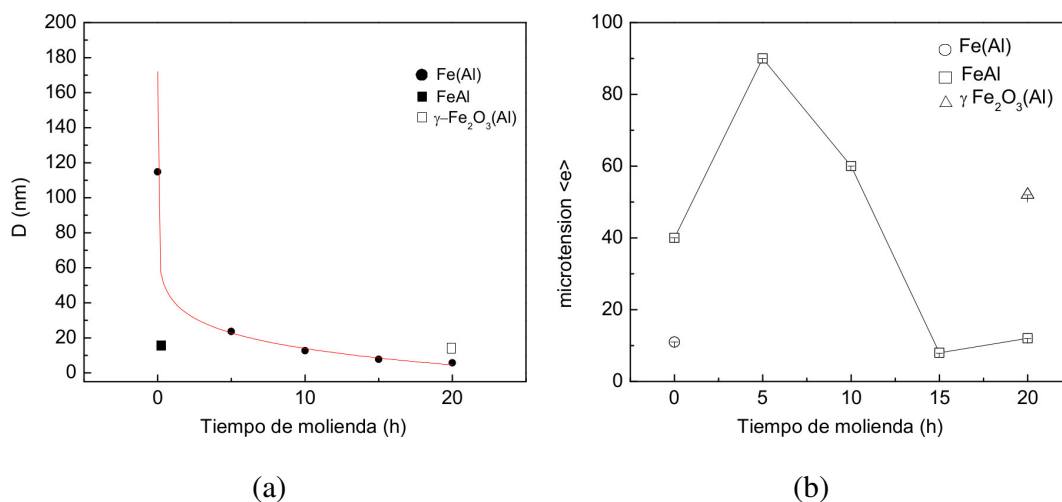


Figura 4.15: Evolución del tamaño de grano y microtensión en función del tiempo de molienda.

A 20 horas de molienda mecánica en el patrón de difracción de rayos X se aprecia la formación de otra fase, alrededor de $2\theta = 35.0^\circ$, cuyo pico de difracción es correspondiente a la maghemita, en cuya estructura tetrahedral también existen átomos de aluminio en sus primeros vecinos, debido a que el espectro Mössbauer correspondiente presenta un campo hiperfino de 29,17 T, mucho menor a lo reportado por Alberto Bocanegra Díaz y colaboradores [89]. Allí se indican campos hiperfinos de 49.9 T. Esto ocurre cuando en la estructura de maghemita solo existen átomos de hierro y oxígeno. En la figura 4.14 se puede observar que aunque la muestra haya sufrido oxidación, la secuencia del comportamiento de los parámetros hiperfinos es la misma. El tamaño de grano de esta maghemita es de 6.4 nm mientras que en la solución sólida nos

encontramos con un valor de 5.7 nm y un valor de microtención de 13,25, como podemos ver en la figura 4.15. La variación del tamaño de grano de la solución sólida para todo el tiempo de molienda está dada por la expresión (4.1). En el cuadro 4.8 se puede observar los valores de las variables para la composición $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$.

Cuadro 4.8: En el cuadro se puede observar las variables $\langle D_0 \rangle$, A y α con las cuales se puede obtener el tamaño de grano para diferentes tiempos de molienda .

Fases	$\langle D_0 \rangle$ (nm)	A (nm/h $^\alpha$)	α
Fe(Al)	114	73,5	0,133

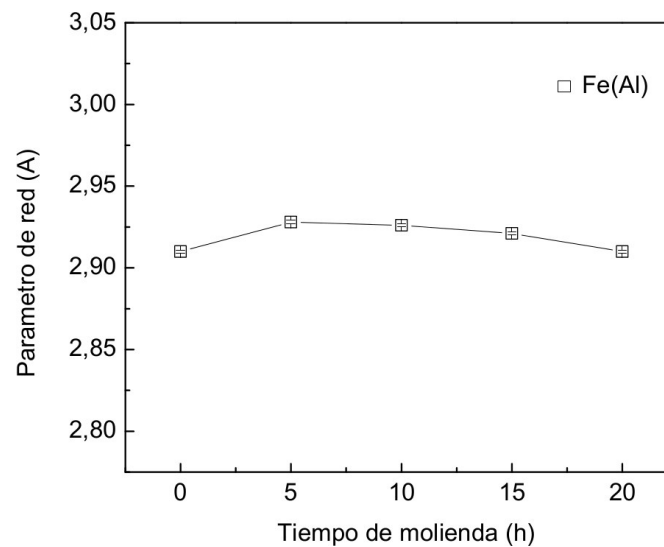


Figura 4.16: Evolución del parámetro de red de la solución sólida Fe(Al) formada a partir de la composición $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$.

Donde $\langle D \rangle$ es el tamaño de grano promedio, $\langle D_0 \rangle$ es la variable independiente, A es la pendiente de la curva, t es el tiempo de molienda y α es el exponente de la ecuación. El compor-

tamiento del parámetro de red, de la solución sólida Fe(Al) para todo el tiempo de molienda se puede apreciar en la figura 4.16 .

En las primeros cinco horas se ve un aumento del parámetro de red debido a que el átomo de hierro tiene una mayor cantidad de átomos de aluminio como primeros vecinos tal como se observa en el espectro Mössbauer de la figura 4.13. Para tiempos mayores se observa que existe una tendencia de disminución del parámetro de red; siendo de esperar que existan solo granos magnéticos. Sin embargo, se aprecia la presencia de granos paramagnéticos y ferromagnéticos. Por tal motivo la disminución del parámetro de red se debe a que existe vacancias de átomos de aluminio en las estructura cristalina de la solución sólida [52].

4.2.3. Aleación $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ nano-estructurada

En la figura 4.17 siguiente se aprecia los difractogramas de rayos X de la secuencia de nanoestructuración del sistema $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$. Inicialmente se aprecia dos fases cristalinas: una es el intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, con estructura monoclinica y grupo espacial $C12/m1$, y la otra es la solución sólida Fe(Al) con estructura cúbica BCC y grupo espacial $Im - 3m$, con sus respectivas intensidades bien definidas. Si bien la estructura monoclinica consiste de cinco posiciones de átomos de hierro con distintos entornos y la solución sólida consiste de un átomo de hierro con solo un primer vecino de átomo de hierro, el espectro Mössbauer mostrado en la figura 4.18 fue ajustado por una distribución cuadrupolar, con valor $\langle \Delta E_Q \rangle = 0,39\text{mm/s}$, debido a que existe más de cinco diferentes entornos cuadrupolares y correspondientes a la estructura monoclinica. El desorden configuracional es generado por la técnica de síntesis empleada, horno de arco.

Otros grupos de investigación entre ellos Jian Gu y colaboradores [90] obtuvieron un intermetálico al sintetizar la concentración $\text{Al}_{90}\text{Fe}_{10}$ por aleación mecánica y realizarle a la muestra

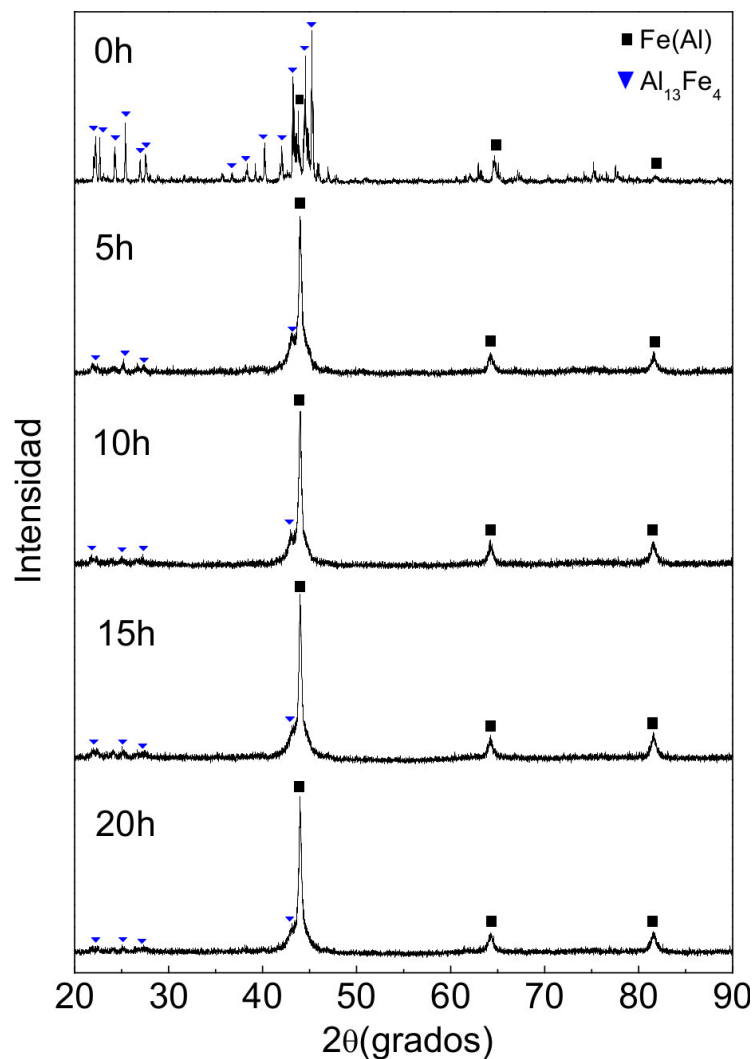


Figura 4.17: Comportamiento estructural de la composición $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ para diferentes tiempos de molienda .

tratamientos térmicos a 550°C . Además, ellos reportan también un remanente de aluminio sin reaccionar. Para cinco horas de molienda mecánica las intensidades de los picos intermetálicos disminuyen notablemente en comparación al inicio. También es notable la presencia del pico principal que se encuentra a $2\theta = 43.0^{\circ}$ con un pequeño pico alrededor de $2\theta = 42.0^{\circ}$, debido a esto existe una asimetría en el pico de difracción, manteniéndose las dos fases iniciales.

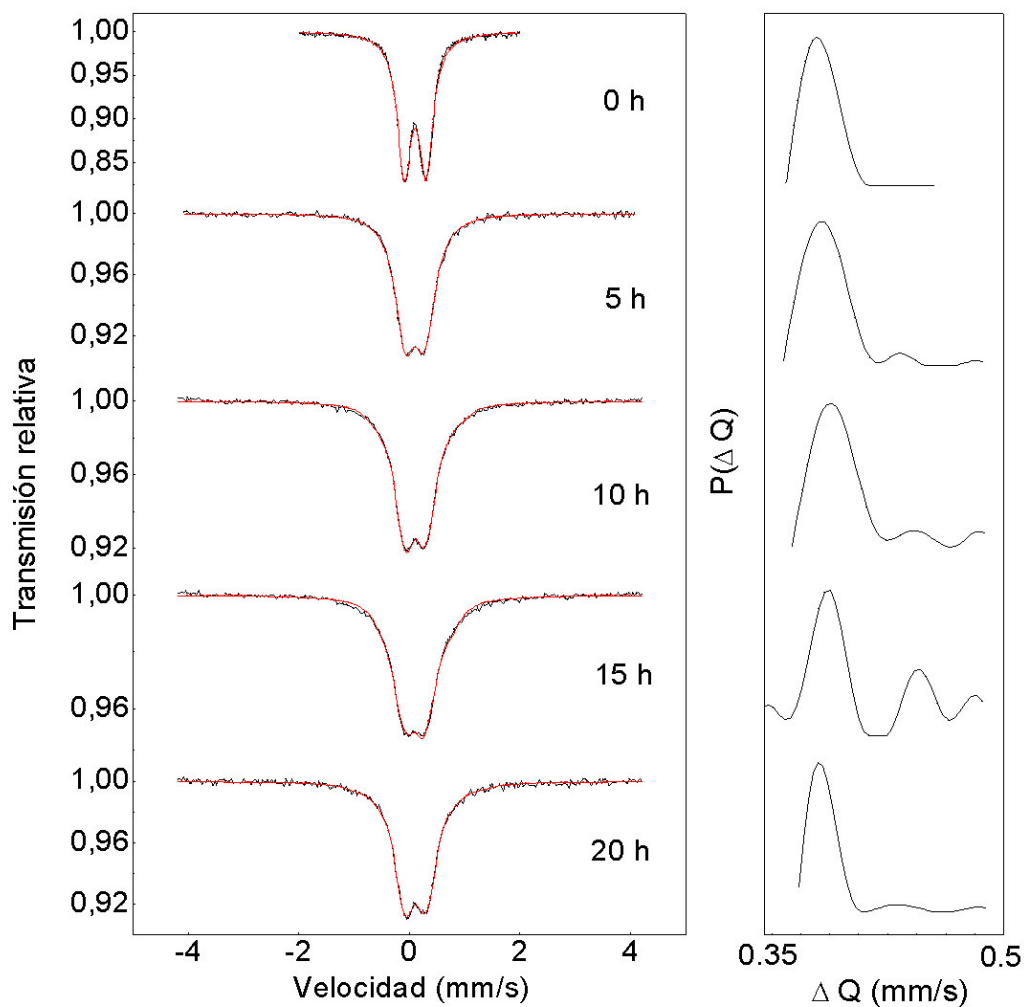


Figura 4.18: Secuencia Mössbauer de la composición $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ sintetizado por molienda mecánica a partir de 600°C .

Para cinco horas se observa un pequeño pico menos intenso. Esto puede ser debido a que existen granos cristalinos que presentan un desdoblamiento cuadrupolar mayor, por lo que la estructura cúbica o monoclinica cristalina presenta en su red una mayor distorsión. El cambio de los parámetros hiperfinos mostrados en la figura 4.19 confirma la difusión atómica y el cambio del entorno local. En el caso de la solución sólida, también existe vacancias por lo que el paráme-

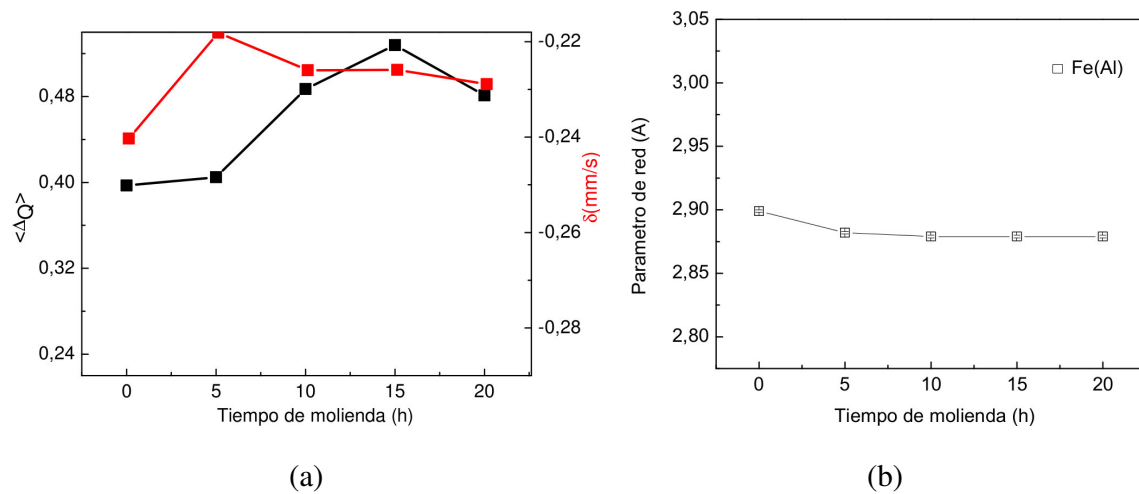


Figura 4.19: Evolución de los parámetros hiperfinos correspondiente al intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ y evolución del parámetro de red de la solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$.

tro de red va disminuyendo a pesar que el átomo de aluminio tiene un radio atómico mayor que el del hierro. En la figura 4.19 se puede observar como varía el parámetro de red para los diferentes tiempos de molienda. Para 10 horas de molienda mecánica el patrón de difracción muestra las mismas características que al tiempo de cinco horas. Sin embargo, si vemos las probabilidades de la figura 4.18 podemos observar que existen otros granos con entornos locales distintos, pero en promedio el tamaño de grano presenta un valor de 11.3 nm para el intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ y 27.2 nm para la solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$. Si bien el tamaño de grano va disminuyendo conforme aumenta el tiempo de molienda (ver figura 4.20) el valor de la microtensión se mantiene casi invariante durante las primeras 10 horas como podemos observar en la figura 4.21, por lo que podemos decir que la cantidad de granos ha aumentado a la vez de haber aparecido otros granos con entornos distintos al de cero horas y cinco horas.

Para 15 horas de molienda los granos formados por átomos ordenados de manera monoclinica se van disociando en mayor cantidad dando paso al aumento de mayor cantidad de granos donde los átomos se encuentran ordenados en forma cúbica, lo cual se evidencia observando los picos de difracción más intensos correspondiente a la solución sólida $\text{Fe}(\text{Al})$. Además, podemos observar

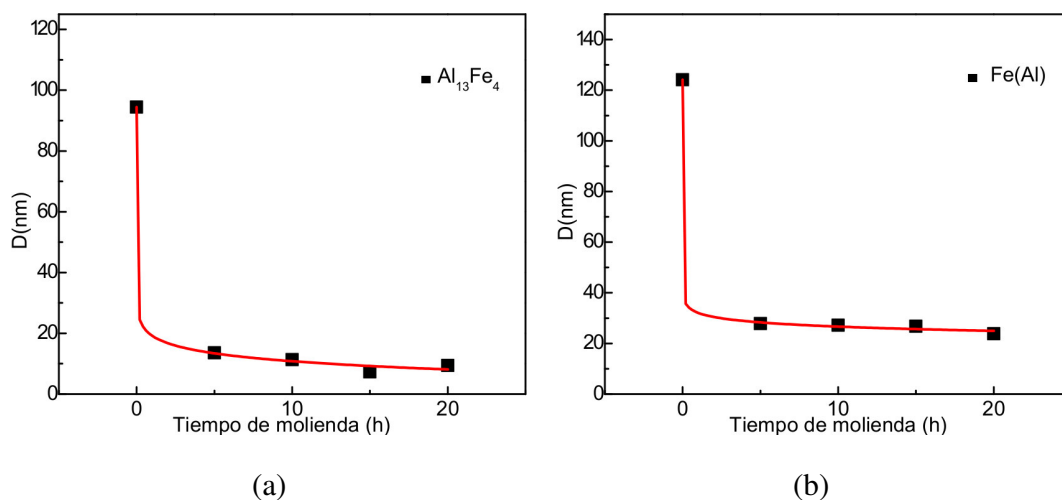


Figura 4.20: Evolución del tamaño de grano del intermetalico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ y la solución sólida Fe(Al) rica en aluminio.

un mayor ancho debido a los distintos tipos de empaquetamientos de átomos que existen en la celda cristalina monoclinica y cúbica, el correspondiente espectro Mössbauer muestra un doblete simétrico con un valor de desdoblamiento cuadrupolar de $\langle \Delta E_Q \rangle = 0,52 \text{ mm/s}$ y con un ancho $\Gamma = 0,36 \text{ mm/s}$ mayor al de los tiempos iniciales. Esto corrobora que existen diferentes celdas cúbicas con distintos primeros vecinos. En el cuadro 4.7 se puede apreciar como cambian los parámetros hiperfinos conforme aumenta el tiempo de molienda. A pesar que el tamaño de grano va disminuyendo, $\langle D \rangle = 7,3 \text{ nm}$, durante el tiempo de molienda, en el entorno del hierro, sigue habiendo más átomos de aluminio que de hierro como primeros vecinos. Esto se evidencia en el aumento de los parámetros hiperfinos como se puede observar en el cuadro 4.7.

Para el tiempo de 20 horas de molienda mecánica se aprecia el mismo comportamiento en el patrón de difracción que en los tiempos anteriores. El espectro Mössbauer correspondiente consiste también de un desdoblamiento cuadrupolar, en donde a partir de la simetría de la curva de probabilidad y del espectro, los átomos de hierro tienen la misma cantidad de átomos de aluminio tanto para la estructura cúbica como para la estructura monoclinica. Aquí se ha considerando

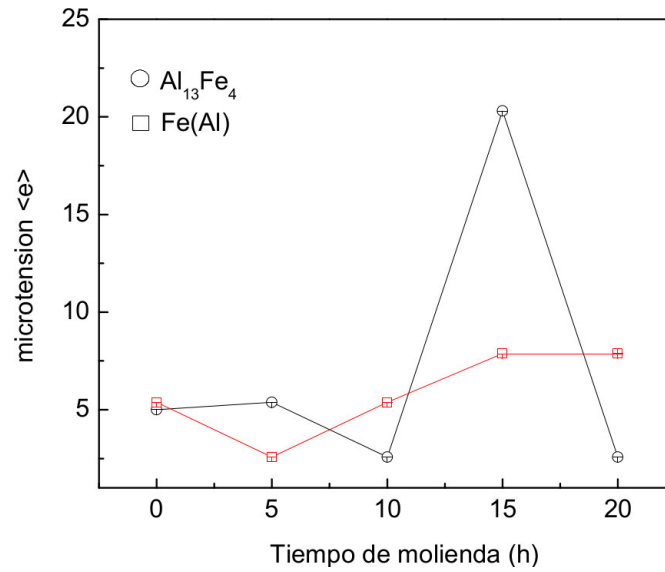


Figura 4.21: Comportamiento de la microtensión para diferentes tiempos de molienda.

también la formación de vacancias como consta en la disminución del parámetro de red y en la disminución de los parámetros hiperfinos, durante el tiempo de molienda.

Cuadro 4.9: Parámetros hiperfinos obtenidos a partir del ajuste de los espectros Mössbauer a diferentes tiempos de molienda para la composición $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$.

Parámetros hiperfinos		0 h	5 h	10 h	15 h	20 h
	$\langle \Delta E_Q \rangle$ (mm/s)	0.39(2)	0.40(1)	0.48(1)	0.52(1)	0.48(1)
Distribución	$\langle \delta \rangle$ (mm/s)	0.22(1)	0.22(1)	0.22(1)	0.22(1)	0.23(1)
cuadrupolar	Γ (mm/s)	0.3	0.32	0.32	0.36	0.36

Si bien el tamaño de grano disminuye, la microtensión se mantiene casi invariante para la fase $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ a excepción de un cambio abrupto que ocurre para 15 horas, mientras que, para la solución sólida, si hay un aumento ligero. La función que describe el tamaño en el tiempo de molienda está dada por la ecuación 4.1 [26, 27]. En el cuadro 4.10 se puede observar los valores

de los coeficientes de la función para la solución sólida Fe(Al) y el intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$.

Cuadro 4.10: En el cuadro se puede observar las variables $\langle D_0 \rangle$, A y α con las cuales se puede obtener el tamaño de grano para diferentes tiempos de molienda .

Fases	$\langle D_0 \rangle$ (nm)	A (nm/h)	α
Fe(Al)	124	92,02	0,024
$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	94,4	75,21	0,045

4.3. Modelo esquemático de las composiciones $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$, $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ y $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$

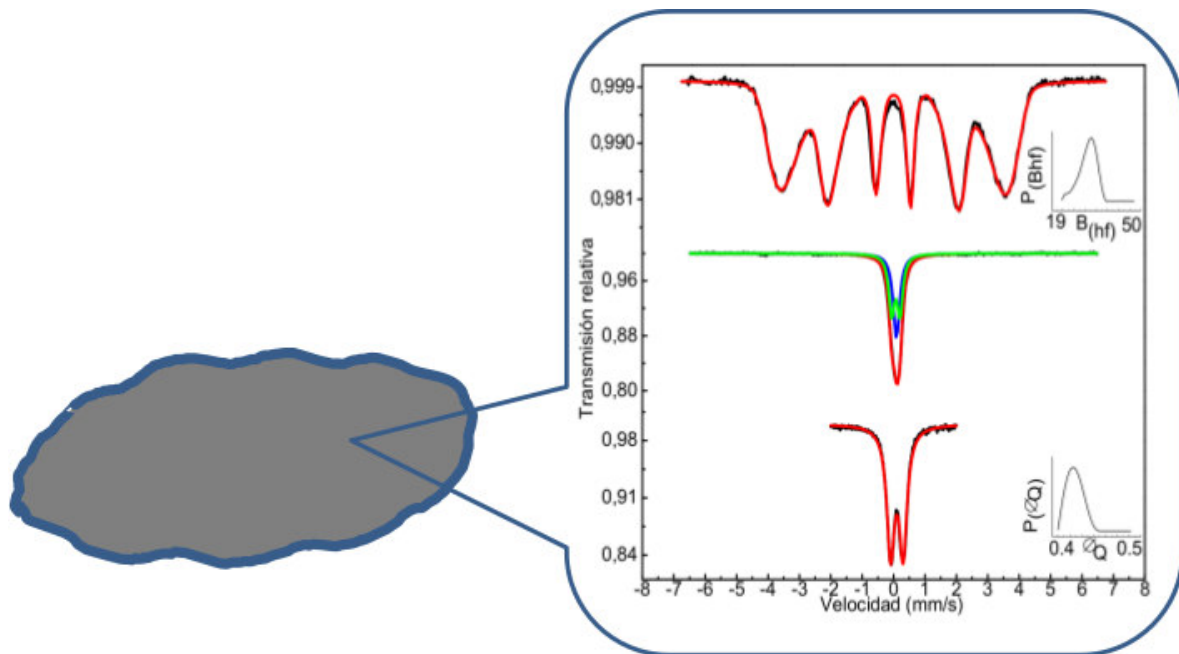


Figura 4.22: Modelo esquemático del sistema Fe — Al a cero horas de molienda mecánica.

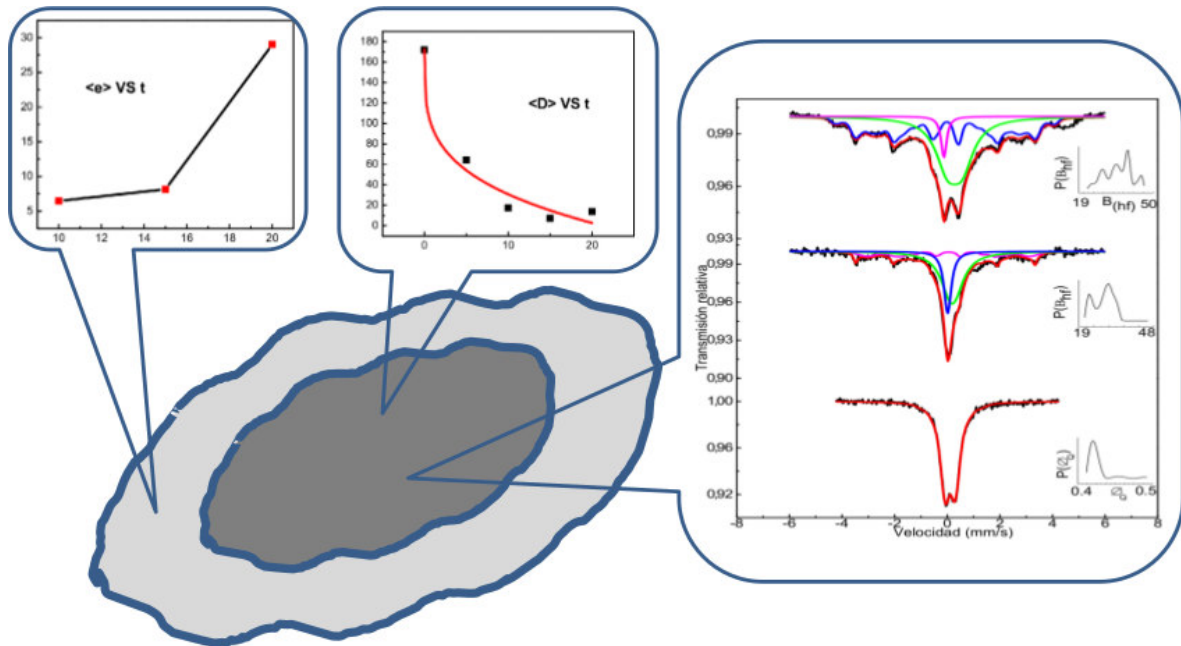


Figura 4.23: Modelo esquemático del sistema Fe – Al a 20 horas de molienda mecánica.

En base a los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización tales como difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer, (DRX y EMT), para las aleaciones $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$, $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ y $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$ el cambio estructural y microestructural da paso a la reducción del tamaño de grano y al aumento de la zona intersticial [27, 91, 92]. Para ilustrar, consideremos un solo grano: este sistema de acuerdo a los distintos entornos locales de átomos de hierro puede ser ajustado en forma de una distribución hiperfina magnética ferromagnética o una distribución hiperfina cuadrupolar paramagnética tal como se puede observar en la siguiente figura 4.22.

Para 20 horas de molienda mecánica observamos en la figura 4.23 la disminución del tamaño de grano y la variación de la zona intersticial, el cambio de los parámetros hiperfinos es debido desorden estructural y configuracional que ocurre en la redes cristalina durante el proceso de molienda mecánica. Para el caso de las concentraciones $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ y $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ ocurre oxidación. Los efectos magnéticos siguen siendo vigentes: ferromagnético para la concentración $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$

y paramagnético para las concentraciones $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ y $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$. La disminución del tamaño de grano da paso al aumento de la microtensión en la zona intersticial. Los átomos que se encuentran en la superficie también muestran comportamientos interesantes [11, 26, 27, 35, 91, 92, 93].

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

5.1. Conclusiones

La técnica de molienda mecánica va a influenciar fuertemente en las propiedades estructurales y microestructurales para las composiciones $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$, $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ y $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$. Para la composición $\text{Al}_{25}\text{Fe}_{75}$ se observa la formación de una fase ferromagnética debido a que existe mucha mayor cantidad de átomos de hierro, ferromagnéticos, que átomos de aluminio, paramagnéticos, en la estructura cristalina. Además, se observa la maghemita con un bajo campo magnético hiperfino, debido a que los átomos de aluminio reemplazan algunas posiciones de átomos de hierro en sus primeros y segundos vecinos. Para la concentración $\text{Al}_{50}\text{Fe}_{50}$ se aprecia la formación de la maghemita con un campo magnético hiperfino bajo. La formación de algunos granos paramagnéticos, es debido a que el átomo de hierro está rodeado en mayor cantidad por átomos de aluminio, siendo su respuesta Mössbauer un singlete. Además, el paramagnetismo también observado en el espectro Mössbauer en forma de doblete debido a que el átomo resonante de hierro tiene un primer vecino de átomo de hierro ferromagnético, siendo los demás vecinos átomos de aluminio paramagnético. Para la última concentración $\text{Al}_{75}\text{Fe}_{25}$, se observa la fase magnética del tipo paramagnético. El intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ presenta un tamaño de grano de 9.4 nm para 20 horas de nanoestructuración. El comportamiento paramagnético es debido a que el átomo de hierro

se encuentra rodeado con primer vecino de átomo de hierro, siendo los demás átomos de aluminio. La solución sólida Fe(Al) del tipo paramagnética, al igual que el intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, presenta un espectro Mössbauer de forma doblete.

5.2. Perspectivas

Con el fin de conocer otros tipos de comportamientos físicos es necesario realizar otras técnicas de caracterización, tal como:

Estudio de las propiedades magnéticas

Con el fin de conocer el comportamiento magnético para distintos tiempos de molienda es necesario realizar medidas de magnetometría de muestra vibrante para las tres composiciones con el fin de conocer si la molienda mecánica induce el incremento de la magnetización y el cambio del campo coercitivo, aumentando o disminuyendo, debido a la variación de la magnetización remanente.

Estudio del orden local por EXAFS, (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

Es necesario realizar este tipo de medidas para saber si existen distintos tipos de entornos locales alrededor del átomo de hierro que pueden haber en un grano. A partir de estos resultados podremos plantear que el comportamiento paramagnético es producto de granos que tienen comportamiento Mössbauer cuadrupolar y singlete. También podemos plantear que el comportamiento magnético, del tipo ferromagnético o paramagnético, es debido a que existen granos con distintos tipos de orden configuracional de átomos de hierro y aluminio.

Estudio Mössbauer de bajas temperaturas

Para las muestras obtenidas por molienda mecánica es necesario realizar estudio Mössbauer para bajas temperaturas, alrededor de los 30K, para conocer la temperatura de bloqueo y si hay una transición de fase, de ferromagnética a paramagnética, o una transición de fase, de paramagnética a ferromagnética.

Bibliografía

- [1] A. H. Morrish and K. Haneda *J. Magn. Magn. Mater.* **35**, 105-113 (1983).
- [2] Uichiro Mizutani. *Introduction to the electron theory of metals*. Cambridge University Press, Cambridge (2001).
- [3] Zbigniew M. Stadnik. *Physical Properties of Quasicrystals*. Springer-Verlag, Berlin (1999).
- [4] C. Rojas. Estudio de la microestructura local y orden de corto alcance en polvos nanoestructurados $(\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x})_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ obtenidos por mecano síntesis. Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 2009.
- [5] P. Duwez. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **1**, 218-221 (1983).
- [6] B.D. Cullity and C.D. Graham. *Introduction to Magn. Materials*. Jhon Wiley and Sons, IEEE Press (2009).
- [7] Z. Jagličić, S. Vrtnik, M. Feuerbacher and J. Dolinsek, *Phys. Rev. B* **83**, 224427 (2011).
- [8] Y. Jiraskova, J. Bursik, J. Cizek, D. Jancik, *J. Alloys Compd.* **568**, 106-111 (2013).
- [9] M. Kransnowski, T. Kulik, *Mater. Chem. and Phys.* **116**, 631-637 (2009).
- [10] S. Enzo, R. Frattini, R. Gupta, P.P. Macri, G. Principi, L. Schiffini and G. Scipione, *Acta Metallurgica* **44**, 3105-3113 (1996).
- [11] J. M. Greneche, *Czechoslovak J. of Phys.* **52**, 139-144 (2002).

- [12] R. Skomski, *Europhys Lett.* **48**, 455-460 (1999).
- [13] G.M. Genkin and M. V. Sapozhnikov, *Appl. Phys. Lett.* **6**, 794-796 (1994).
- [14] H. Kachkachi, M. Nogués, E. Tronc, D.A. Garanin, *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 158-163 (2000).
- [15] H. Tarazona. Estudio de los modos resonantes ferromagnéticos del sistema de válvula de espín IrMn(15nm)/Co(5nm)/Ru(t)/NiFe(5nm)(t = 2,4, 3,2, 20nm) . Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2014).
- [16] Key Yoshida. *Ciencia e ingeniería de los materiales* **39**, 511-518 (1968).
- [17] Elzbieta Jartych, *J. Magn. Magn. Mater.* **265**, 176-188 (2003).
- [18] B. Fultz and Z.Q. Gao, *Nucl. Instrum Methods Phys. Res.* **B76**, 115-120 (1993).
- [19] G. A. Pérez Alcazar and E. Galvao da Silva *J.Phys. F: Met. Phys.* **17**, 2323-2335 (1987).
- [20] T.A. Stephens and B. Fultz, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 336-369 (1996).
- [21] Manuel Salazar, Germán A. Pérez Alcazar, *J. Supercond. Nov. Magn.* **25**, 2213-2215 (2012).
- [22] M. Yu, Y. Kakehashi, *J. Magn. Magn. Mater.* **162**, 189-201 (1996).
- [23] R. Hergt, E. Wieser, H. Gengnagel and A. Gladun, *Phys. Stat. Sol.* **41**, 255-263 (1970).
- [24] L. F. Kiss, D. Kaptás, J. Balogh, L. Bujdosó, J. Gubiza, T. Kemény and I. Vincze, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 3333-3337 (2004).
- [25] F. Plazaola, E. Apinániz, D. Martin Rodriguez, E. Legarra and J.S. Garitaonandia, *Adv. Magn. Mater.* **6**, 134-170 (2012).
- [26] M. Pillaca. Estudio de los efectos de la nanoestructuración sobre las propiedades estructurales y magnéticas del cuasicristal icosaédrico i – $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2013).

- [27] M. Pinto Vergara. Estudio de la síntesis de la fase cristalina $w - Al_7Cu_2Fe$ y el efecto de la nanoestructuración sobre sus propiedades estructurales y magnéticas. Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2013).
- [28] M. Yaro, Estudio experimental del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ y cálculo de la conductividad electrónica en modelos afines, Tesis de licenciatura, National Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Peru, (2007).
- [29] Kurt Binder, Joel L. Lebowitz, Mohan K. Phani and Malvin H. Kalos *Acta Mater.* **29**, 1655-1665 (1981).
- [30] Estudio del espesor crítico para la formación de dominios magnéticos tipo stripe en películas delgadas de FePt, Tesis de licenciatura, National Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Peru, (2011).
- [31] V.A. Peña Rodríguez, J. Medina Medina, J. Quispe Marcatoma, Ch. Rojas Ayala, C. V. Landauro, E. M. Baggio-Saitovitch E. C. Passamani, *Hyperfine Interact.* **202**, 145 (2011).
- [32] J. Quispe, Estudio y caracterización de aleaciones amorfas y nanoestructuradas en el sistema $Fe_{75}Si_{13}B_{10}$ inducidas por mecano-síntesis. Master's thesis, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2005).
- [33] B. Fultz and H.N. Frase, *Hyperfine Interact.* **130**, 81-108 (2000).
- [34] R.W. Siegel, *material science division, Argonne National Laboratory* **3**, 1-18 (1993).
- [35] J.M. Greneche, A. Ślawska-Waniewska, *J. Magn. Magn. Mater* **215**, 264-267 (2000).
- [36] M. Mihalkovič, M. Windom *Phys. Rev.* **85**, 014113 (2012).
- [37] T. yu Kiseleva, T. F. Grigor'eva, D. V. Gostev V. B. Potapkin, A.N. Falkova, and A.A. Novakova, *Moscow university Phys bulletin* **63**, 1 (2008).

- [38] M. Krasnowski, T. Kulik , *Mater. chem. phys.* **116** ,631-637 (2009).
- [39] D. Martín Rodríguez, F. Plazaola, J.S. Garitaonandia, J.A. Jiménez, E. Apiñanez, *Intermetallic*. **24** ,38-49 (2012).
- [40] P.G. G. Ormeño, H. M. Petrilli, C.G. Schön , *Scripta Mater.* **54**,1271-1276 (2006).
- [41] Apiñanez, J.S. Garataonandia, F. Plazaola, *J. Non-cryst. Solids* **287**,302-307 (2001).
- [42] Iron binary phase diagrams. Berlin: Springer-Verlag, 1982.
- [43] Y. Jiraskova, J. Bursik, J. Cizek, D. Jancik, *J.Alloys and cpomd.* **568**,106-111 (2013).
- [44] G. Hasemann, J.H. Schnneibel, E.P. George Hasemann , *Intermetallics* **21**,56-61 (2012).
- [45] Jagdish Nehra, Snehal Jani, V.D. Sudheesh Kuntal Kabra, Lakshmi Nambakkat, K. Venugoplalan , *Hyperfine interact.* **211**,123-133 (2010).
- [46] R. Brajpuriya, P. Sharma, S. Jani, S. Kaimal, T. Shripathi, N. Lakshmi, K. Venugoplalan, R. Brajpuriya , *Appl. Surf. Sci.* **257**,10-16 (2010).
- [47] A. Hanc-Kuczkowaska , *Institute of Mater. Sci.* **58**,123-126 (2013).
- [48] F. Cardellini, V. Contini, R. Gupta, G. Mazzone, A. Montone, A. Perin, G. Principi, *J. Mater. Sci* **33**,2519-2517 (1998).
- [49] M. Krasnowski, T. Kulik , *Mater. Chem. Phys.* **116**,631-637 (2009).
- [50] Z. Jaglicic, S. Vrtnik, M. Feuerbacher, and Dolinsek , *Phys. Rev. B* **83**, 224427 (2011).
- [51] A. Hirata, Y. Mori, M. Ishimaru, Y. Koyama , *Philos Megazine Lett.* **88**, 491-500 (2008).
- [52] P. Huffman and R. M. Fisher , *J. Appl. Phys.* **38**, 735 (1967).
- [53] M. J. Besnus, A. Herr and A.J.P. Meyer , *J. Phys. F: Metal Phys.* **5**, 2138 (1975).

- [54] D.S. Schomool, E. Araujo, M. M. Amado, M. Alegria Feio, D. Martin Rodriguez, J.S. Garataonandia and F. Plazaola , *J. Magn. Magn. Mater.* **1342**, 272-276 (2004).
- [55] Mohammed A. Albedah, Farshad Nejadiattari, Zbigniew M. Stanik, Janusz Przewoźnik , *J. Alloys Compd.* **619**, 839-845 (2015).
- [56] C.M. Chittaranjan, V. Kumar, B. Viswanathan and K.P. Gopinathan , *Solid. state Commun.* **79**, 69-73 (1991).
- [57] M. Kransnowski, A. Grabias, T. Kulik , *J. Alloys Compd.* **424**, 119-127 (2006).
- [58] S.C. Deevi, V.K. Sikka and C.T. Liu , *Prog. in Mater.* **42**, 177-192 (1997).
- [59] G.K. Wertheim and J.H. Wernick , *Acta Metallurgia* **15**, 297-301 (1967).
- [60] D. Bandyopadhyay, S. Suwas, R.M. Singru, S. Bhargava , *J. Mater. Sci.* **33**, 109-116 (1998).
- [61] R.S. Preston and R. Gerlach, *Solid. state* **3**, 1519-1526 (1971).
- [62] R.A. Dunlap and D.W. Lawther, *Mater. Sci. Eng.* **10**, 141-185 (1993).
- [63] Bartek Wierzba, *Phys. A* **392**, 2860-2867 (2013).
- [64] C. Suryanarayana , *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1-184 (2001).
- [65] Maria-Eirini Pandeila, Nicholas D. Lanz, Squire J. Booker, Carsten Krebs, *Acta Biochim. Biophys.* **1853**, 1395-1405 (2015).
- [66] P. Gülich, R. Link, A.X. Trautwein, Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry, Springer, Berlin, 1978.
- [67] P. Gülich, E. Bill, A.X. Trautwein, Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2011.

- [68] E. Münck, physical methods in bionorganic chemistry, University Science Books, New York, 2000.
- [69] R. Jenkins and R.L. Snyder, *Introduction to X-Ray Power Diffractometry*, Jhon wiler and Sons, 47-94 (1996).
- [70] R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press (1993).
- [71] F. Cardellini, V. Contini and G. Mazzone, *J. Mater. Sci* **31**,4175 (1996).
- [72] Z. Hamlati, A. Guittoum, S. Bergheul, N. Souami, K. Taibi, and M. Azzaz , *J. Mater. Eng. Perform* **21**,1943-1948 (2012).
- [73] M. Kezrane, A. Guittoum, N. Boukherroub, S. Lamrane, T. Sahraouri , *J. Alloys Compd.* **536**,304-307 (2012).
- [74] Ligia E. Zamora, G.A. Pérez Alcázar, G. Y. Vélez, J. D. Betaneur, J. F. Marco, J.J. Romero, A. Martínez, F.J. Palomares, and J.M. Gonzáles , *Phys. Rev. B* **79**,094418 (2009).
- [75] J.S. Trujillo Hernández, J.A. Tabares and G.A. Pérez Alcázar, *J. Phys.* **480**,012020 (2014).
- [76] D.A. Eelman, J.R. Dahn, G.R. Mackay, R.A. Dunlap , *J. Alloys* **266**,234-240 (1998).
- [77] J.H. and C.L. Chien, *Hyperfine Interactions* **69**,451-454 (1991).
- [78] V. V. Nemoshkalenko, O. N. Rasumov, and V.V. Gorskii, *Phys. Sta. Sol* **29**,45 (1968).
- [79] J. Grin, U. Burkhardt, Grin Yu, M. Ellner, K. Peters , *Acta Crystallogr.* **50 (3)**,479-487 (1994).
- [80] R.S. Preston y R. Gerlach , *Phys. Rev.* **B3**,1519 (1971).
- [81] Ajay Gupta and M.E. Jayaraj , *Phys. Rev.* **39**,12 (1989).
- [82] Mary Beth Stearns , *Phys. Rev.B* **6**,9 (1972).

- [83] Mary Beth Stearns , *Phys. Rev.B* **13**,3 (1976).
- [84] J. Bogner, w. Steiner, M. Reissner, P. Mohn, P. Blaha, K. Schwarz, R. Krachler, Ipser, and B. Sepiol , *Phys. Rev.B* **58**,22 (1998).
- [85] Kensuke Oki, Masayuki Hasaka and Tetsuo Eguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **12**,10 (1973).
- [86] L.D'Angelo, L.D'Onofrio, G. Gonzalez , *J. Alloys. Compd.* **483**,154-158 (2009).
- [87] R.A. Dunlap, J.R. Dah, D.A. Eelman and G.R. Mackay , *Hyperfine Interactions* **116**,117-126 (1998).
- [88] Mary Beth Stearns , *J. Appl. Phys.* **35**,1095 (1964).
- [89] Alberto Bocanegra Díaz, Necly de la Santilha Mohallem, Ruben Dario Sinisterra Millan , *Revista BISTUA* **0120-4211**.
- [90] Jian Gu, Sasa Gu, Lihong Xue, Shuen Wu, Youwei Yan , *Mater. Sci. Eng. A* **558**,684-691 (2012).
- [91] R. Rocha Cabrera. Estudio estructural y microestructural de aleaciones FeZr nanocristalinas ricas en Fe obtenidas por mecanosíntesis . Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2014).
- [92] V.A. Peña. Síntesis de soluciones sólidas Metálicas por procesamiento mecánico y por congelamiento de vapor. PhD thesis, centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, (1995).
- [93] S. M. Dubiel and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **26**, 1574-1589 (1982).

Agradecimientos

Agradezco a Dios, a mis padres y a toda mi familia por su constante apoyo, dedicación y amor en todo este proceso de formación durante todo este camino de la vida que he venido recorriendo. A mi asesor Carlos Landauro y profesores Víctor Peña y J. Quispe por abrirme las puertas del grupo de investigación de materia condensada. A mis compañeros y profesores quienes me aconsejaron en todo momento. Gracias amigos.